# Über ein neues Bromfluorid und die physikalischen Konstanten des $BrF_3$

Von der
Technischen Hochschule zu Breslau
zur Erlangung der Würde eines Doktor-Ingenieurs
genehmigte

## Dissertation

Vorgelegt von

**Dipl. Ing. Alfred Braida**
aus Kronstadt-Siebenbürgen

Referent:
Prof. Dr. phil. Dr. Ing. E. h. O. Ruff

Korreferent:
Prof. Dr. phil. B. Neumann

Tag der mündlichen Prüfung: 17. Juli 1933

1 9 3 3

---

Druck von Erdmann Raabe, Oppeln/Oberschl.

# Über ein neues Bromfluorid und die physikalischen Konstanten des $BrF_3$

Von der
Technischen Hochschule zu Breslau
zur Erlangung der Würde eines Doktor-Ingenieurs
genehmigte

## Dissertation

Vorgelegt von

**Dipl. Ing. Alfred Braida**
aus Kronstadt-Siebenbürgen

Referent:
Prof. Dr. phil. Dr. Ing. E. h. O. Ruff

Korreferent:
Prof. Dr. phil. B. Neumann

Tag der mündlichen Prüfung: 17. Juli 1933

1 9 3 3

Druck von Erdmann Raabe, Oppeln/Oberschl.

*32043

Zum Teil erschienen in:
Z. anorg. u. allg. Chem. **206** (1932) 63; **214** (1933) 81, 91.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Den Familien

Gustav und Herbert Raabe, Oppeln

in aufrichtigster Dankbarkeit gewidmet

Meinem hochverehrten Lehrer und steten Förderer während meiner gesamten Studienzeit

Herrn Professor Dr. phil. Dr. Ing. E. h. Otto Ruff

möchte ich auch an dieser Stelle für die Anregung zur vorliegenden Arbeit, wie für das stets entgegengebrachte rege Interesse und die wertvolle Unterstützung meinen aufrichtigsten Dank aussprechen.

## Inhaltsverzeichnis.


Seite

Einleitung . . . . . 1

A. Versuche zur Darstellung des BrF und Isolierung durch fraktionierte Destillation . . . . . 3
1. Darstellung . . . . . 3
2. Dampfdruckmessung . . . . . 6
3. Fortführung der Versuche . . . . . 9
4. Analysen . . . . . 10
5. Schmelztemperatur . . . . . 11

B. Versuch zur Darstellung des BrF und Isolierung nach den Partialdrucken . . . . . 11
1. Ausbeuten . . . . . 12
2. Analysen und ihre Auswertung . . . . . 13
3. Die Reaktion zwischen $BrF_3$ und Brom . . . . . 16
4. Die Reaktion zwischen $BrF_5$ und Brom . . . . . 18
5. Die Eigenschaften des BrF . . . . . 20
6. Die Reaktionswege zur Bildung der Bromfluoride . . . 22

C. Das $BrF_3$ . . . . . 23
1. Die Destillation . . . . . 23
2. Spezifisches Gewicht . . . . . 24
3. Schmelzpunkt . . . . . 26
4. Dampfdrucke . . . . . 26
5. Raumchemische Konstanten . . . . . 29

D. Zusammenfassung . . . . . 29
Tabellen, Kurven . . . . . 30 ff.

## Einleitung.

Von den Bromfluoriden sind bisher $BrF_3$[1]) und $BrF_5$[2]) bekannt. Als erstes Reaktionsprodukt von Brom und Fluor ist aber BrF zu erwarten, entsprechend $Br_2 + F_2 \rightarrow 2\,BrF$.

Gelegentlich der Arbeit über das $BrF_5$[2]) hatten Ruff und Menzel bei der Einwirkung von $H_2O$ auf $BrF_5$, ferner von Brom auf $BrF_5$ ein Reaktionsprodukt beobachtet mit höherem Dampfdruck als $BrF_5$, bei welchem analytische Untersuchungen sehr für die Bildung eines niederen Bromfluorids sprachen. Außerdem wurde bei der Darstellung von $BrF_3$ und $BrF_5$ an der hinter die Quarzfalle geschalteten Glasfalle, die zur Aufnahme überschüssigen Fluors dienen sollte, eine starke Verätzung beobachtet, die kaum vom $BrF_5$ oder $BrF_3$ veranlaßt sein konnte.

Nach diesen Beobachtungen erschien die Gewinnung des neuen Bromfluorids möglich, wenn Brom und Fluor in entsprechendem Verhältnis und unter geeigneten Bedingungen zur Reaktion gebracht würden. Die großen Schwierigkeiten, die sich aus den Eigenschaften des BrF entwickelten, zwangen zu einer Fülle von Versuchsreihen, um zu einem klaren Ergebnis zu kommen.

Es gelang nicht, das Fluorid in reiner Form abzuscheiden und zu analysieren; seine geringe Beständigkeit stand dem entgegen. Es ließ sich aber beweisen, daß die neue Molekülform auf 1 Br weniger Fluor enthält als $BrF_3$; ihre Formulierung als BrF gegenüber $BrF_2$ rechtfertigte sich dann durch die Erfahrung, daß in allen bekannten Halogenfluoriden die Valenzzahl des Halogens eine ungerade ist (ClF, $ClF_3$; $BrF_3$, $BrF_5$; $JF_5$, $JF_7$).

---

[1]) Moissan: Das Fluor u. seine Verbindung (1900) 124.
Lebeau: Ann. Chim. Phys. (8) **9** (1906) 248.
„ (C. r. **141** (1905) 1018.
Prideaux: Pr. chem. Soc. **21** (1905) 240.

[2]) Ruff u. Menzel: Z. anorg. u. allg. Chem. **202** (1931) 49.

Die Formulierung als BrF erscheint auch durch einen Vergleich seiner physikalischen Eigenschaften mit denjenigen des ClF gerechtfertigt. Die Siede- und Schmelztemperaturen beider Fluoride unterscheiden sich um ähnlich große Beträge wie die nachstehende Tabelle beweist.

ClF und BrF

| | Siedepunkt | Schmelzpunkt | Differenz |
|---|---|---|---|
| ClF | — 100° | — 156° | 56° |
| BrF | etwa + 20° | etwa — 33° | etwa 53° |
| Differenz | 120° | 123° | — |

Eine Notwendigkeit für vorliegende Arbeit war die Ermittlung der bisher unbekannten physikalischen Konstanten des $BrF_3$ die am Ende dieser Arbeit in einem besonderen Abschnitt zusammengefaßt sind.

## A. Versuche zur Darstellung des BrF und Isolierung durch fraktionierte Destillation.

### 1. Darstellung.

Aus der Kenntnis der Brom- und der anderen Halogen-Fluoride war zu schließen, daß es sich bei dem gesuchten BrF um ein weniger stabiles Produkt handelt. Die erste Aufgabe bestand in dem Auffinden einer für die Darstellung geeigneten Apparatur.

Zunächst gelangten Brom und Fluor in dem in der Arbeit über das $BrF_5$ beschriebenen Kupfer-Apparat[3]) zur Reaktion. Brom wurde mit einem Stickstoffstrom als Dampf über $P_2O_5$ mit 15 cm³/Min., das Fluor, in bekannter Weise durch Elektrolyse gewonnen, kam nach Ausfrieren der Verunreinigungen mit 14,4 cm³/Min. zur Reaktion. Der Brom-Überschuß betrug gegenüber 1 $Br_2$ : 1 $F_2$ 0,6 cm³/Min. Während des Versuches erwärmte sich der Kupferapparat auf ca. + 40 ° bis + 50 ° C. Die Reaktionsprodukte wurden in einer auf ca. — 150 ° gekühlten Quarzfalle gesammelt, hinter ihr befand sich eine zweite in flüssiger Luft gekühlte aus Glas, die vor allem Feuchtigkeit von dem Apparat fernzuhalten hatte.

Das Reaktionsprodukt bestand im obersten Teil der Quarzfalle in der Hauptsache aus festem $BrF_3$, darunter waren die dunkelrot-braunen Kristalle des Broms zu erkennen, am Boden setzten sich leichter flüchtige glänzende orangerote Kristallblättchen an. Die Färbung erinnert an Bichromat, die Kristallform an Borsäure.

Die für das Fraktionieren benutzte Quarzapparatur[4]) entsprach im wesentlichen der schon wiederholt beschriebenen.

---

[3]) [4]) O. Ruff u. W. Menzel, Z. anorg. u. allg. Chem. **202** (1931) 51.

Nur die Dichtekolben waren in der in nebenstehender Fig. 1 dargestellten Art mit Picein angesetzt zur Ermöglichung eines schnelleren Arbeitens. Vor den Versuchen erfolgte die Feststellung des Gewichts und Volumens der Kolben; nach dem Füllen und Abschmelzen an der oberen Verengung wurde das an der Apparatur verbliebene Quarzröhrchen durch ein passendes anderes ersetzt. Durch Mitwiegen des zum Kolben gehörenden Quarzröhrchens fand die Ermittlung des Gasgewichts statt. Beim Fraktionieren zwischen —20° und —10° bei 170 mm Hg Druck wurden die erwähnten orangeroten Kristallblättchen in nur sehr geringer Menge erhalten.

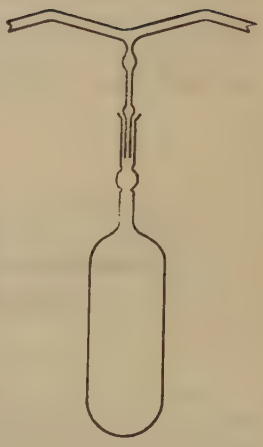


Fig 1.

Da das $BrF_5$ bei —10° einen Dampfdruck von 73 mm Hg besitzt und farblos, das $BrF_3$ bei diesen Temperaturen praktisch nicht flüchtig ist (—5° 1,2 mm) und das Brom bei —10° 36 mm Druck hat, mußte in dieser Fraktion das neue Fluorid enthalten sein. Auffallend war nur, daß es in so geringer Menge erschien. Es hatte sich also in der Hauptsache $BrF_3$ gebildet, daneben wohl etwas BrF, der Rest war an der Reaktion unbeteiligt gebliebenes Brom.

Die Fluorierung wurde mit einem größeren Überschuß an Brom wiederholt, das Ergebnis blieb das Gleiche.

Da das BrF einen verhältnismäßig hohen Dampfdruck besitzt, war anzunehmen, daß beim Einleiten von Fluor in Brom das gebildete BrF herausdestilliert und aufgefangen werden kann.

Der nun zum Fluorieren verwendete Platin-Apparat von O. Ruff und R. Keim[5]) wurde durch ein Bad auf +25° C. gehalten. Nach 26stündiger Versuchsdauer waren nur sehr geringe Anteile übergegangen und nach Durchleiten von $N_2$ durch die Apparatur trat in der Hauptsache nur Brom auf. — Der Mißerfolg kann nur so gedeutet werden, daß das gebildete

[5]) Z. anorg. u. allg. Chem. **193** (1930) 179.

BrF im aufsteigenden Apparateteil sofort weiter zu $BrF_3$ und $Br_2$ reagiert, wohl in Form einer Wandreaktion mit dem Platin.

Die Vermutung, daß eine zu hohe Reaktionstemperatur (freiwillige Erwärmung des Reaktionsgefäßes) die Weiterleitung einer Primär-Reaktion der Form $Br_2 + F_2 \rightarrow Br_2F_2 \rightleftarrows 2\ BrF$ etwa in der Weise: $Br_2F_2 + BrF \rightarrow BrF_3 + Br_2$ beschleunigt, veranlaßte eine Änderung der zuerst verwendeten Apparatur und Arbeiten bei verschiedenen Reaktionstemperaturen.

Der Reaktionsraum wurde in ein Kupfer-T-Stück verlegt. Um die Reaktionstemperatur durch entsprechende Bäder konstant zu halten, war das T-Stück durch ein Gefäß geführt

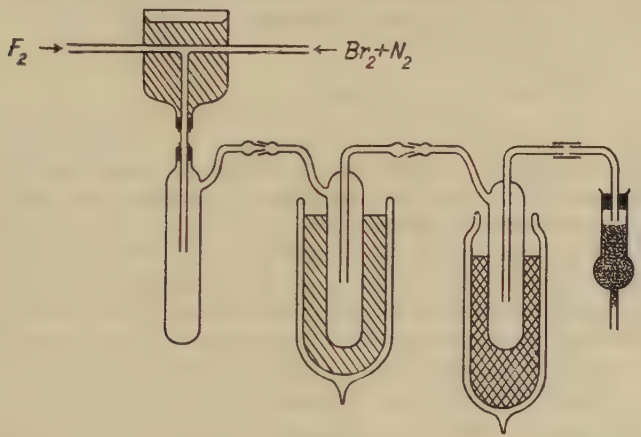



Fig. 2.

(siehe Fig. 2). Entstehendes $BrF_3$ sollte sich in der ersten Quarzfalle ansammeln, die leichter flüchtigen Reaktionsprodukte in der dahinter geschalteten auf $-120^0$ gekühlten aufgefangen werden.

Versuche mit einer Geschwindigkeit des : Fluor 15 $cm^3$/Min.; Brom 16 $cm^3$/Min.; $N_2$ 85 $cm^3$/Min. bei:

$\pm$ 0° C und + 50° bis 60° C durchgeführt ergaben: bei $\pm$ 0° praktisch keine Reaktion zwischen Brom und Fluor, da die Strömungsgeschwindigkeit der Reaktionsteilnehmer größer als die Reaktionsgeschwindigkeit war;

bei + 50 ° bis + 60 ° $BrF_3$ in größerer, BrF in sehr geringer Menge, überwiegenden Anteil nach den Druck- und Temperaturverhältnissen $BrF_5$! (+ 1 ° C bis + 4 ° C = 173 mm Hg; $BrF_5$ + 5,6 ° C 171,7 mm Hg).

Erst der folgende Versuch bei ca. + 15 ° erbrachte bei einer größeren Menge $BrF_3$ und einem erheblichen Anteil des gesuchten Reaktionsproduktes ein Ergebnis, mit dem weiter zu arbeiten war.

Das Fraktionieren erfolgte bei ca. 150 mm Hg Druck und — 13 ° bis — 8 ° C. Die überdestillierende Substanz setzte sich in dem gekühlten Quarzgefäß in den schon beschriebenen orange-roten Kristallblättchen an. In der Kolonne waren wie bei den vorhergehenden Versuchen zwei Schichten zu beobachten, eine spezifisch schwere rotbraune (Brom), darüber eine dunkelrote wie die überdestillierende Substanz.

2. Dampfdruckmessung.

Von der erhaltenen Substanz wurden die Dampfdrucke nach der statischen Methode unter Verwendung eines Quarzspiralmanometers als Nullinstrument gemessen und die Gasdichte ermittelt. Das Messen der Temperaturen erfolgte unter 0° mit einem dreifachen Kupfer-Konstantan-Thermo-Element, das gegen den Dampfdruck von $CO_2$; $C_2H_4$; $O_2$ und den Schmelzpunkt des Quecksilbers geeicht war, über 0° mit einem von der Reichsanstalt geeichten Thermometer. Die gefundenen Werte sind in Tabelle 1 am Ende der Arbeit wiedergegeben und in Figur 3 graphisch dargestellt.

Bei der Ermittlung der Dampfdrucke ergab sich, daß die Substanz mit Hahnfett stark reagiert. Die letzten drei gemessenen Werte fallen aus der Kurve heraus, was auf die Zersetzung durch das Hahnfett wie durch eine Spur Feuchtigkeit zurückzuführen ist. Diese Mängel zeigten sich bei den höheren Temperaturen und Drucken.

Die Dichtebestimmung ergab den Wert 92,03 (BrF 98,02) (Druck 723 mm Hg, Temperatur 16,75, Volumen 208,96, Gewicht des Gases 0,7692 g). Der bei der Dichtebestimmung ermittelte zu niedrige Wert ist auch auf die angeführten Mängel, durch die ein zu hoher Druck verursacht wurde, zurückzuführen.

Am Ende der Messung wurden in dem Quarzgefäß, in dem sich das Fluorid befand, auch zwei Schichten festgestellt. Die untere rotbraune spez. schwere (Brom), wohl durch die Zersetzung entstanden, machte der Menge nach etwa $^1/_{10}$ der gesamten Fluoridmenge aus. Beim Umdestillieren der Substanz in ein anderes Quarzgefäß der Apparatur war die zurückbleibende Menge $BrF_3$, die nur durch Zersetzung entstanden sein konnte, auffallend, bei erneutem Destillieren bildeten sich weitere Mengen u. s. f., während das Brom ebenfalls an Menge zunahm.

Bei Auswertung der Dampfdruckkurve errechnet sich die Dampfdruckgleichung

$$\log_{10} p = 6{,}86831 - \frac{1191{,}1}{T}$$

Die Siedetemperatur läßt sich hieraus zu 298,8 ° abs. = 25,6 ° C extrapolieren. Die Verdampfungswärme $\lambda$ beträgt nach obiger Formel 1191,1 . 4,573 = 5448 cal/Mol, dann wird die Trouton'sche Konstante $\frac{\lambda}{T_s} = 18{,}24$.

Die errechnete Trouton'sche Konstante von 18,24 erscheint im Vergleich mit denen der anderen Halogen-Fluoride niedrig. Betrachtet man die Dampfdruckkurve, so fällt der untere, die Dampfdrucke der festen Phase wiedergebende Teil auf, weil seine Steigung geringer ist als des die Dampfdrucke der flüssigen Phase wiedergebenden Teiles. Diese Erscheinung ist in keiner Weise thermo-dynamisch zu begründen, denn die Dampfdrucke der kristallisierten Substanzen müssen stets eine steilere Dampfdruckkurve ergeben als die der flüssigen.

Da die Dampfdrucke von $BrF_5$ und Brom bei — 85 ° nur Bruchteile eines Millimeters betragen, wie man durch Rückwärtsverlängerung der für die flüssige Phase geltenden Teile der Dampfdruckkurven ohne weiteres erkennt, die feste Phase also einen noch geringeren Dampfdruck hat, und BrF bei der angegebenen Temperatur auch nur einen geringen Dampfdruck haben kann, so sind die zu hohen Drucke nur auf Verunreinigung mit $SiF_4$ zurückzuführen. Das $SiF_4$ erreicht zwar bei — 95 ° Atmosphärendruck, es ist aber, wie die späteren Versuche zeigen, trotz Abpumpens bei — 90 ° nicht immer quantitativ zu entfernen. So kommt es, daß man leicht Werte, die um einige Millimeter Hg zu hoch liegen mißt und dieser Fehler macht sich dann in der beschriebenen Art bemerkbar.

Um diesen Fehler zu eliminieren, wurde folgender Weg eingeschlagen (siehe Fig. 3).

Durch gradlinige Rückwärtsverlängerung der Dampfdruckkurve (1) der flüssigen Phase ist der Kurventeil, der der unterkühlten Flüssigkeit zukäme, dargestellt. Bei — 85° (Temperatur für die erste Druckmessung) ist so ein Druck von 3,4 mm Hg abzulesen. Für die feste Phase ergibt sich also

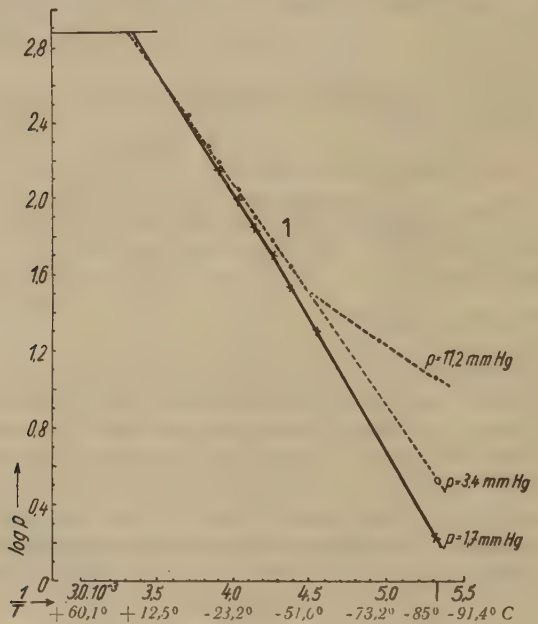



Fig 3.

ein noch geringerer Druck. Er wurde mit dem halben Wert von dem für die unterkühlte Flüssigkeit in Frage kommenden Druck angenommen, also mit 1,7 mm Hg und die Differenz zwischen diesem und dem gemessenen Wert als Korrektur von sämtlichen gemessenen Drucken abgezogen, hier 11,2—1,7 = 9,5 mm Hg von den gemessenen Drucken. Dieser Druck des $SiF_4$ bleibt auch beim Erwärmen des Gefäßes mit der Substanz praktisch konstant, da das Volumen des Gefäßes gegenüber dem der übrigen Apparatur nicht ins Gewicht fällt. Mit steigendem Gesamtdruck macht auch die Korrektur immer weniger

aus. Man erreicht also durch die beschriebene Maßnahme, daß die für die feste Phase geltende Dampfdruckkurve steiler wird als die der flüssigen Phase, jedoch ist mit Rücksicht auf die unvermeidliche Unsicherheit dieser Korrektur eine Berechnung der Schmelzwärme aus der Neigung der beiden Kurventeile unzulässig. Die entsprechend korrigierten Tabellen und Kurven sind mit * bezeichnet. Mit den korrigierten Werten der Messung 1, Tabelle 1 errechnet sich die Dampfdruckformel

$$\log_{10} p = 7{,}27978 - \frac{1303{,}4}{T}$$

Die Siedetemperatur läßt sich hieraus zu 296,3 ° abs. = + 23,1 ° C extrapolieren. Die Verdampfungswärme $\lambda$ beträgt nach dieser Formel 5 960,6 cal/Mol. Nun wird die Troutonsche Konstante $\frac{\lambda}{T_s} = 20{,}16$.

Der Übergang fest-flüssig ist an der Dampfdruckkurve, wenn auch nicht ganz scharf, zu erkennen, er liegt bei rd. — 39 °.

Nach diesen Versuchsergebnissen hätte es nun leicht sein müssen, BrF in genügender Reinheit herzustellen und die chemischen Eigenschaften wie physikalischen Konstanten einwandfrei zu ermitteln, was jedoch durch die neue Versuchsfolge nicht gelang. Erst die späteren Analysen brachten überraschende Tatsachen.

### 3. Fortführung der Versuche.

Bei Wiederholung des letzten Versuchs ergaben sich niedrigere Dampfdrucke (Tabelle 2, Tafel I Kurve 2). Die Gasdichte betrug 150,5 (Volumen des Gases 208,87 cm³; Druck 406,5 mm Hg; Temperatur 12 °; Gewicht 0,7192 g).

Aus der zu hohen Gasdichte schloß man auf überschüssiges Brom, denn mit der Bildungsmöglichkeit von $BrF_5$ wurde bei dem vorhandenen Bromüberschuß bei der Darstellung des Fluorids nicht gerechnet. Im gleichen Sinne mußten auch die zu niedrigen Dampfdrucke gedeutet werden.

Bei nochmaliger Wiederholung des Versuchs wurden von der gleichen Substanz unmittelbar nacheinander die Gasdichten bestimmt und die Dampfdrucke gemessen (Tabelle 3 u. 4; Tafel I, Kurve 3 u. 4) und zur Analyse eine Quarzkugel mit

Substanz gefüllt. Für die Gasdichte wurden folgende Zahlen gefunden:

| Kolben | Vol. d. Kolb. $cm^3$ | Temp. °C | mm Hg | Gew. d. Gases | Molekular-Gewicht |
|---|---|---|---|---|---|
| 3 | 206 | 14,5 | 213,5 | 0,3318 g | 135 |
| 4 | 184,1 | 14 | 302,5 | 0,4446 g | 142,8 |

4. Analysen.

Der Inhalt der beiden Dichtekolben und der Quarzkugel fanden zur Analyse Verwendung.[6]) In der nachstehenden Tabelle sind die ermittelten Werte angegeben:

| | $cm^3$ Gas 0° 760 mm Hg | Einwage g | Brom | Fluor | Atom-Verhältnis (bei den Dichtekolben nach Abzug des molek. vorhand. Brom) |
|---|---|---|---|---|---|
| Quarzkugel | — | 0,2424 | 0,1524 | 0,900 | Br : F = 1 : 2,48 |
| Kolben 3 | 54,96 | 0,3318 | 0,2017 | 0,1301 | 1 : 2,88 |
| Kolben 4 | 69,70 | 0,4446 | 0,2723 | 0,1723 | 1 : 3,22 |

| Volum % | Kolben 3 | Kolben 4 |
|---|---|---|
| $BrF_5$ | 44,40 | 49,50 |
| $BrF_3$ | 2,27 | 1,49 |
| BrF | 50,40 | 39,50 |
| $Br_2$ | 2,93 | 9,51 |

Der Dichtekolben 4 enthielt also weniger BrF und mehr $BrF_5$ und Brom als der Dichtekolben 3. Die Messungen und das Füllen der Dichtekolben waren rasch hintereinander ge-

[6]) Über den Gang der Analyse wird später (Seite 14) berichtet, zugleich mit einem Beispiel zur Berechnung der verschiedenen Reaktionsprodukte.

schehen. Im Vorratsgefäß befand sich eine große Menge Fluorid; eine wesentliche Verschiebung der Zusammensetzung des abgezogenen Gases mit jeder neuen Füllung war kaum zu erwarten. Die trotzdem beobachtete Änderung der Zusammensetzung konnte also nur durch einen verhältnismäßig raschen Selbstzerfall des BrF veranlaßt sein. Nach welchem Reaktionsschema man diesen Zerfall formuliert, soll später gezeigt werden. Die direkte Bildung des $BrF_5$ ist, da bei den Versuchen stets ein Bromüberschuß vorhanden war, nicht anzunehmen.

5. Schmelztemperatur: Der Inhalt der Quarzkugel, welche an BrF reich war und im wesentlichen daneben nur noch $BrF_5$ neben etwas $Br_2$ in der unteren Schicht enthielt, sinterte in einem entsprechend gekühlten Petrolätherbad bei etwa —63 ° zu einem Kristallbrei, in dem sich zwischen —45 ° und —35 ° alles löste. Die untere braunrote Bromschicht schmolz bei —7 °; sie konnte neben Brom also nur wenig Bromfluoride enthalten. Da $BrF_5$ bei —62 ° und $BrF_3$ bei +8,8 ° schmelzen und da $BrF_5$-Mole jedenfalls in geringerer Zahl als die BrF-Mole zugegen waren, so muß die Schmelztemperatur des BrF oberhalb —35 °, d. h. bei etwa —33 ° C liegen.

### B. Versuch zur Darstellung des BrF und Isolierung nach den Partialdrucken.

Das Fraktionieren des Fluoridgemisches der zuvor beschriebenen Versuche war schwierig, da durch Reaktion mit dem Quarz sich Fremdgas ($O_2$,$SiF_4$) bildete. Der Druck stieg allmählich, der schwer kondensierbare Sauerstoff wirkte in den Verengungen der Apparatur wie ein Puffer, wodurch die Destillation zum Stillstand kam. Wiederholt mußte alles eingefroren und die Apparatur auf Hochvakuum ausgepumpt werden.

Bei Fortführung der Versuche handelte es sich darum, die Destillation des Rohfluorids zu vermeiden und schon bei der Darstellung aus dem entstehenden Gemisch der Fluoride das BrF in möglichst hoher Konzentration abzutrennen. Da das Brom bei der Fluorierung mit einem Stickstoffstrom zugeführt wurde, mußte eine gute Abtrennung der einzelnen Fluoride nach den Partialdrucken beim Durchleiten durch verschieden

tief gekühlte Gasfallen gelingen. Aus der Vielzahl der vorgenommenen Versuche, die alle das gleiche Bild mit nur unwesentlichen Abweichungen boten, sei folgender herausgegriffen:

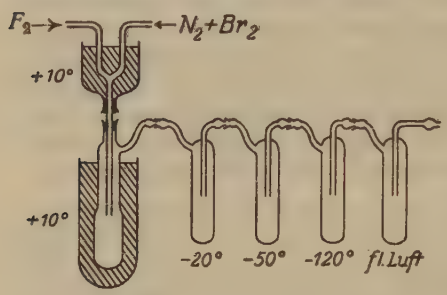



Fig. 4.

Die apparative Anordnung zu dem Versuch ist aus beistehender Fig. 4 ersichtlich. Der ganze Apparat bestand aus Quarz.

Die Partialdrucke bei den angegebenen Temperaturen sind:

| | — 20° | — 50° | |
|---|---|---|---|
| $\Delta$ p $Br_2$ | 16 mm Hg | 1,0 mm Hg | |
| $\Delta$ p $BrF_5$ | 44 „ „ | 5,8 „ „ | |
| $\Delta$ p BrF | 140 „ „ | 21 „ „ | (nach Dampfdruck- |
| $\Delta$ p $BrF_3$ | 0,6 „ „ | 0,03 „ „ | messung 1) |

1. Die Ausbeuten.

Im nachfolgenden ist dieser Versuch mit Angabe der Ausbeuten an den verschiedenen Bromfluoriden wiedergegeben.

Bromzufuhr 25,3 cm³/Min., Fluorzufuhr 24,1 cm³/Min. Der Bromüberschuß von 1,2 cm³/Min. wurde während des Versuchs durch die Bildung von $BrF_3$ vergrößert. 109 g Brom wurden durchgesetzt. Am Ende des Versuchs fand sich $BrF_3$ selbst in der auf — 120 ° gekühlten Vorlage, die der Aufnahme von BrF dienen sollte, und zwar in einer Menge, die sich nur mit der Selbstzersetzung des BrF erklärt.

Das Brom wurde dem Apparat bei Zimmertemperatur durch Stickstoff zugeführt; auf 25,3 cm³ Brom kamen also 88 cm³ Stickstoff. Wenn alles Fluor in BrF übergegangen wäre, hätte der Partialdruck des BrF im Reaktionsgemisch rund 277 mm betragen müssen. In Wirklichkeit betrug er etwa $^1/_3$ dieses Betrages infolge der gleichzeitigen Bildung von $BrF_3$.

Dementsprechend sammelte sich in der ersten Vorlage unter dem T-Stück und in der darauffolgenden von — 20 ° im wesentlichen nur $BrF_3$, und zwar 24,5 cm³ = 68,6 g entsprechend 40 g Brom, 86,6% der durchgesetzten Fluormenge, an. In diesen Vorlagen fanden sich außerdem 18,3 cm³ = 57,5 g Brom entsprechend 52,7% der durchgesetzten Brommenge. In den tiefer gekühlten Vorlagen waren 1,5 cm³ $BrF_5$ = 1,78 g Brom, 6,43% der durchgesetzten Fluormenge und 4 cm³ BrF entsprechend 9,7 g Brom, 6,97% der durchgesetzten Fluormenge vorhanden.

Die Ausbeuten an BrF betrugen bei den im ersten Teil der Arbeit beschriebenen Versuchen 3,8—4% der bei der Darstellung der Fluoride durchgesetzten Fluormenge.

Von der Substanz aus der Gasfalle — 120 ° (BrF) wurden nacheinander zwei Dichtekolben zur Analyse gefüllt und dabei die Dampfdrucke gemessen (Tabelle 5*, 6*, Tafel II Kurve 5*, 6*), hierauf die Substanz 3 Std. lang bei + 20 ° gehalten und nochmals ein Dichtekolben gefüllt und dabei die Dampfdrucke gemessen (Tabelle 7, Tafel II Kurve 7). Schließlich wurde auch von der in der Gasfalle — 50 ° befindlichen Substanz zur Analyse ein Dichtekolben gefüllt und die Dampfdrucke gemessen (Tafel II Kurve 8, Tabelle 8).

Für die Gasdichten wurden gefunden:

| Kolben | Vol. d. Kolb. cm³ | Temp. °C | mm Hg | Gew. des Gases g | Molekular-Gewicht |
|---|---|---|---|---|---|
| 5* | 211,64 | 18 | 269 | 0,5056 | 129,3 |
| 6* | 184 | 20,6 | 236 | 0,3448 | 145,4 |
| 7 (3 Std. + 20°) | 205,08 | 18,5 | 195,5 | 0,2974 | 134,9 |
| 8 (— 50 °) | 211,64 | 18,8 | 156,6 | 0,2798 | 153,7 |

## 2. Analysen und ihre Auswertung.

Das Gas in den Dichtekolben wie auch das flüssige Fluorid wurden mit 5%iger NaOH umgesetzt. Vor der analytischen Bestimmung des Broms und Fluors wurde die Hypobromid

und Bromat enthaltende alkalische Lösung durch Kochen (ca. ¼ Std. lang mit einem Überschuß an Hydrazin-Hydrat reduziert. Der Überschuß des Hydrazinhydrats wurde durch in der Kälte zugegebenes $H_2O_2$, langsames Erwärmen, schließlich Kochen und zur Trockne-Dampfen der Lösung zerstört. Nach Fällung der Kieselsäure erfolgte die Bestimmung des Fluors als $CaF_2$, des Broms nach dem Ansäuern mit $HNO_3$ als AgBr in bekannter Weise.

Die Auswertung der Analyse für Kolben 5* soll hier ausführlich wiedergegeben werden, um in Folgendem dann nur noch die errechneten Werte mitzuteilen. Die ermittelten Zahlen, soweit sie zu einer evtl. Nachrechnung der Werte notwendig sind, befinden sich am Ende dieser Arbeit.

Das analysierte Gas hatte ein Volumen von 70,28 $cm^3$ (0° 760). Bei der Korrektur der Dampfdrucke um den, den flachen Anstieg des Kurventeils für die feste Phase verursachenden Druck, wie unter „Dampfdruckmessung" gezeigt wurde, ergab sich eine Druckdifferenz von 13,3 mm $SiF_4$, bei einem Apparaturvolumen von 383 $cm^3$, die 6,70 $cm^3 = \frac{6{,}70 \cdot 28{,}06}{22412} = 0{,}008389$ g Si entsprachen. Die Differenz zu 0,0154 g (Differenz zur Einwaage) konnte nur durch während der Messung durch Reaktion mit dem Quarz entstandenes $SiF_4$ und $O_2$ erklärt werden und ist auch so bei den Analysen berücksichtigt.[7])

$0{,}0154 - 0{,}008389 = 0{,}007011$ g entfielen also auf Si + $O_2$ (während der Messung gebildet), das entspricht:

$$\frac{0{,}007011 \cdot 28{,}06}{60{,}06} = 0{,}003276 \text{ g Si} = \frac{0{,}003276 \cdot 22412}{28{,}06} =$$

und:

$$= 2{,}62 \text{ cm}^3 \text{ SiF}_4$$

$$0{,}007011 \text{ g (Si + O}_2\text{)} - 0{,}003276 \text{ g Si} = 0{,}003735 \text{ g O}_2 =$$

$$= \frac{0{,}003735 \cdot 22412}{32} = 2{,}62 \text{ cm}^3 \text{ O}_2.$$

Für den insgesamt ermittelten Si-Wert von 0,011665 g $= \frac{0{,}011665 \cdot 104{,}06}{28{,}06} = 0{,}043258$ g $SiF_4$ ergeben sich:

$$0{,}043258 - 0{,}011665 = 0{,}03159 \text{ g F}.$$

[7]) Mit der eventuellen Bildung von $OF_2$ war nicht zu rechnen, vgl. Dissertation von E. Hanke, 1932, S. 35. Breslau.

Dieser Fluorwert muß von der ermittelten Fluormenge abgezogen werden, um den auf die Bromfluoride entfallenden Wert zu ergeben, also:

$$0{,}1408 - 0{,}0316 = 0{,}1092 \text{ g F} = 5{,}7473 \text{ mg-Atome F.}$$

Von den 70,28 cm³ (0° 760) analysiertes Gas waren nun 6,70 cm³ für $SiF_4$-Korrektur, ferner 2,62 cm³ $SiF_4$ und 2,62 cm³ $O_2$ (während der Messung gebildet) abzuziehen. Es verblieben also noch 58,34 cm³ Gas für Brom- und fluorhaltige Verbindungen, das sind 2,6032 Millimole Gas. Durch die Analyse waren 0,2494 g Brom ermittelt = 3,1206 mg-Atome. Die Anzahl Bromatome ist größer als die der Gasmoleküle. Da in dem Gas neben $Br_2$-Molen nur $BrF_x$-Mole enthalten sein können, ist der Überschuß an Br-Atomen entsprechend 3,1206 — 2,6032 = 0,5174 für Brommole in Rechnung zu stellen. Demnach verbleiben für $BrF_x$ 2,6032 — 0,5174 = 2,0858 Millimole. 5,7473 mg-Atome F und 2,0858 mg-Atome Brom entsprechen einem Verhältnis Br : F = 1 : 2,755.

$BrF_3$ hat bei + 10° 3,8 mm Dampfdruck, von den 2,0858 Millimolen sind also: $\frac{2{,}0858 \cdot 3{,}8}{269} = 0{,}02946$ Millimole $BrF_3$, und es verbleiben für $BrF_5$ und BrF 2,0564 Millimole für die noch 5,7473 — 0,0884 = 5,6589 mg-Atome F und 2,0858 — 0,0294 = 2,0564 mg-Atome Br zur Verfügung stehen. Man hat somit:

$$\begin{array}{rl} & \begin{array}{cc} BrF_5 & BrF \end{array} \\ & 5x + (2{,}0564 - x) \cdot 1 = 5{,}6589 \\ x = 0{,}9006 \text{ Millimole } BrF_5 & \rightarrow 4{,}5030 \text{ mg-Atome F} \\ 1{,}1559 \quad \text{„} \quad BrF & \rightarrow \underline{1{,}1559 \text{ „ „ F}} \\ & \quad 5{,}6589 \end{array}$$

Demnach besteht das Gasgemisch aus: $O_2$ = 2,62 cm³ = 3,73 Vol.-%; $SiF_4$ = 9,32 cm³ = 13,26 Vol.-%; $BrF_3$ = 0,66 cm³ = 0,94 Vol.-%; $BrF_5$ = 20,18 cm³ = 28,71 Vol.-%; BrF = 25,91 cm³ = 36,87 Vol.-%; $Br_2$ = 11,59 cm³ = 16,49 Vol.-%.

Der niedrige Dichtewert war nur zum Teil durch die Gegenwart des BrF verursacht, störend machte sich das gebildete $SiF_4$ und der Sauerstoff bemerkbar. Die Zusammenstellung der Analysen bringt folgende überraschende Tatsachen:

Volumprozente

| Kolben | 5* | 6* | 7 (3 Std. + 20°) | 8 (Falle — 50°) |
|---|---|---|---|---|
| $O_2$ | 3,73 | 0,38 | — | — |
| $SiF_4$ | 13,26 | 1,22 | — | — |
| $BrF_5$ | 28,71 | 45,34 | 36,47 | 35,96 |
| $BrF_3$ | 0,94 | 1,24 | 1,70 | 1,34 |
| BrF | 36,87 | 31,25 | 49,34 | 18,53 |
| $Br_2$ | 16,49 | 20,57 | 12,49 | 44,17 |
| M | 129,3 | 145,4 | 134,9 | 153,7 |

Bei der Darstellung war BrF den Versuchsbedingungen nach in einer Reinheit von mindestens 70 Volum-% zu erwarten, während es nur zu rd. 37% bei der ersten Messung (5*) hervorging. In dem Kolben (6*) hatte sich $BrF_5$ auf Kosten des BrF gebildet. Der Wert für Brom wurde naturgemäß größer. Diese Zersetzung war nach den vorhergehenden Versuchen zu verstehen. Nachdem die Substanz 3 Std. sich selbst bei + 20° überlassen war, überraschte das Ergebnis. BrF hatte sich auf Kosten des $BrF_5$ und des Brom nachgebildet, es mußte sich ein Gleichgewicht eingestellt haben.

Nach diesem und dem Ergebnis der früheren Versuche war es aussichtslos, BrF rein zu erhalten. Es wurde nur noch die Reaktion zwischen $BrF_3$ und Brom, ferner $BrF_5$ und Brom geprüft.

3. Die Reaktion zwischen $BrF_3$ und Brom.

In einem Quarzgefäß wurden 7,4 g $BrF_3$ mit der berechneten zur Bildung von BrF notwendigen Menge Brom (8,64 g) versetzt. Das spezifisch schwere Brom sank zunächst zu Boden, es trat aber bald Lösung von Brom in $BrF_3$ ein. Nach kräftigem Umschütteln hatte das $BrF_3$ unter geringer Volumzunahme Brom aufgenommen. Das Quarzgefäß wurde nun gut verschlossen, 128 Std. lang bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Hierauf sorgfältig bei — 90° der Überdruck ($SiF_4$,$O_2$) abgelassen.

Bei der Schmelzpunktbestimmung zeigte es sich, daß das Gemisch sich sehr stark unterkühlen läßt, denn erst bei — 20° trat Kristallisation ein. Die obere Schicht in dem Quarzgefäß

($BrF_3$ + Brom) schmolz zwischen ± 0 ° und + 2 °, während in der unteren Schicht (Brom + $BrF_3$) der Schmelzpunkt nicht zu erkennen war.

Die Kristalle der oberen Schicht waren lange Nadeln, auch an der Wandung gut ausgebildet, (also $BrF_3$), das durch das Brom etwas verunreinigt war, daher der tiefere Schmelzpunkt ($BrF_3$ Fp + 8,8 °).

Das Quarzgefäß wurde nun mit einer Quarzfalle verbunden und von untenher sorgfältig bis zum Erstarren der unteren Schicht eingekühlt, hierauf die obere flüssig-gebliebene Schicht schnell in die Quarzfalle abgegossen. Beim Eintauchen des Quarzgefäßes, in dem sich nur noch die „untere Schicht" (also Brom) in der Hauptsache mit evtl. gelösten Spuren von $BrF_3$) befand, in ein Kältebad von — 16 ° kristallisierte alles. Beim langsamen Auftauen schmolz allmählich der kristallisierte Kuchen, bei — 10 ° war der größte Teil flüssig, bei — 8° war alles geschmolzen. Ein scharfer Schmelzpunkt wurde nicht beobachtet. Der Gefrierpunktserniedrigung nach löst Brom nur spurenweise $BrF_3$.

Ob nun das $BrF_3$ mit Brom zu BrF reagiert, wurde durch Dampfdruckmessungen der beiden aus dem Reaktionsgefäß isolierten spez. verschieden schweren Flüssigkeitsschichten geprüft. Die ermittelten Werte sind in den nachstehenden Tabellen wiedergegeben und auf Tafel III graphisch aufgetragen:

Dampfdruckmessung „untere Schicht" (Brom + $BrF_3$)

| t ° | $T$ | $\frac{1}{T} \cdot 10^3$ | $p$ | log $p$ |
|---|---|---|---|---|
| — 49 | 224,2 | 4,46 | 1,3 | 0,11394 |
| — 43 | 230,2 | 4,35 | 2,0 | 0,30103 |
| — 37,5 | 235,7 | 4,24 | 3,7 | 0,56820 |
| — 30 | 243,2 | 4,11 | 7,5 | 0,87506 |
| — 23 | 250,2 | 4,0 | 14,2 | 1,15299 |
| — 17,5 | 255,7 | 3,91 | 22,2 | 1,34635 |
| — 11,5 | 261,7 | 3,82 | 37,8 | 1,57749 |
| — 6 | 267,2 | 3,74 | 56,0 | 1,74819 |
| ± 0 | 273,2 | 3,66 | 85,0 | 1,92942 |
| + 10 | 283,2 | 3,53 | 135,0 | 2,13033 |
| + 20 | 293,2 | 3,41 | 210,0 | 2,32222 |

„obere Schicht“ $BrF_3$ + Brom

| t° | $T$ | $\frac{1}{T} \cdot 10^3$ | $p$ | log $p$ |
|---|---|---|---|---|
| — 50 | 223,2 | 4,48 | 1,6 | 0,20412 |
| — 42,5 | 230,7 | 4,34 | 3,0 | 0,47712 |
| — 33,5 | 239,7 | 4,17 | 6,0 | 0,77815 |
| — 26,5 | 246,7 | 4,05 | 10,6 | 1,02531 |
| — 20,0 | 253,2 | 3,95 | 19,0 | 1,27875 |
| — 13,5 | 259,7 | 3,85 | 31,4 | 1,49693 |
| — 9,5 | 263,7 | 3,79 | 45,5 | 1,65801 |
| — 5,5 | 267,7 | 3,74 | 58,0 | 1,76343 |
| ± 0 | 273,2 | 3,66 | 85,0 | 1,92942 |
| + 10 | 283,2 | 3,53 | 125,0 | 2,09691 |

Die Punkte liegen nahe an der Dampfdruckkurve des Broms, jedoch etwas höher, was zweifellos als Beweis dafür anzusehen ist, daß $BrF_3$ mit Brom, wenn auch langsam, unter Bildung von BrF, dann auch $BrF_5$ reagiert, daher die höheren Dampfdrucke.

4. Die Reaktion zwischen $BrF_5$ und Brom.

Die Darstellung des $BrF_5$ geschah in dem Kupfer-Reaktionsturm, wie Ruff und Menzel[8]) angeben. Von dem erhaltenen dunkelroten Rohfluorid wurden die Dampfdrucke gemessen und die Dichte bestimmt. Die Werte sind in Tabelle 9* und auf Tafel III, Kurve 9* wiedergegeben. Als Dichte wurde zwar der Wert 108,5 ermittelt (Volumen des Gases 205,1 $cm^3$, Druck 317,3 mm Hg, Temperatur 18,6 °, Gewicht 0,3881 g), doch ließ der aus der aufgestellten Dampfdruckgleichung errechnete Siedepunkt von 32,5 ° C wie auch die Lage der Dampfdruckkurve erkennen, daß es sich um das schon wiederholt gefundene Gemisch der Fluoride handelte.

Von ganz reinem fraktioniertem $BrF_5$ wurden nun in ein Quarzgefäß 3,6 g mit der für die Bildung von BrF berechneten Menge Brom (6,58 g) versetzt. Das Gefäß mit dem $BrF_5$-Brom-Gemisch wurde kurz geschüttelt und an die Quarzapparatur zur Dampfdruckmessung angesetzt. Die ermittelten Werte sind in Tabelle 9 a wiedergegeben und auf Tafel IV eingetragen.

[8]) Z. anorg. u. allg. Chem. **202** (1931) 50.

Abgesehen von den kleinen Unregelmäßigkeiten zu Beginn der Messung erkennt man leicht, daß die Werte am Anfang als Dampfdruckerniedrigung für $BrF_5$ gelten müssen, dann aber über der $BrF_5$-Kurve liegen, was zweifellos nur durch Reaktion des $BrF_5$ mit dem Brom und Bildung von BrF verursacht sein konnte.

Das Reaktionsgefäß mit dem $BrF_5$-Brom-Gemisch wurde nun 10 Std. lang bei + 20 ° in der Apparatur stehengelassen, worauf erneut die Dampfdrucke gemessen und ein Dichtekolben gefüllt wurden. Die Werte sind in Tabelle 10* wiedergegeben und auf Tafel IV Kurve 10* aufgetragen.

Die Gasdichte ergab den Wert 147,4 (Volumen des Gases 211,6 $cm^3$, Druck 348,5 mm Hg, Temperatur 21 °, Gewicht 0,5927 g). Ruff und Menzel[9]) hatten bei der Destillation von $BrF_5$ mit Brom ein Molekulargewicht des Reaktionsprodukts von 158,5 gefunden. Die Analyse des Gases ergab:

Volum %

| | Kolben 10* | Ruff und Menzel[9]) |
|---|---|---|
| $O_2$ | 1,19 | — |
| $SiF_4$ | 2,20 | — |
| $BrF_5$ | 48,01 | 60,83 |
| $BrF_3$ | 1,21 | nicht berücksichtigt |
| BrF | 27,30 | 17,32 |
| $Br_2$ | 20,09 | 21,85 |

Durch die Versuche ist der Beweis nun eindeutig erbracht, daß das $BrF_5$ mit Brom unter Bildung von BrF reagiert und, wie aus den Versuchen zur Darstellung des BrF hervorgeht, wird auch hier sich ein Gleichgewicht zwischen den einzelnen Fluoriden einstellen. Bei der Schmelzpunktsbestimmung des Gemisches ergab sich;

bei — 62 ° bildete die obere Schicht eine schmierige Masse,

bei — 52 ° beobachtete man in der nun sehr hell rotgelben Flüssigkeit orange-rote Blättchen in erheblicher Menge, die um — 35 ° (also BrF) schmolzen. Einzelne dunkle Kristalle blieben übrig, die mit der unteren Schicht zwischen — 8° und

[9]) Z. anorg. u. allg. Chem. **202** (1931) 59.

— 7° glatt schmolzen (also Brom). Demnach löst sich $BrF_5$ nur spurenweise in Brom, Brom dagegen, wenn auch in geringer Menge, in $BrF_5$.

Beim Abpumpen der Substanz aus dem Quarzgefäß sah man kleine $BrF_3$-Tröpfchen, was wieder ein Beweis für die Zersetzung von BrF unter Bildung von $BrF_3$ ist.

Nachdem die Versuche ergeben hatten, daß das Brom nur spurenweise die einzelnen Bromfluoride zu lösen vermag, wurde versucht, wieweit $BrF_5$ und $BrF_3$ ineinander löslich bezw. miteinander mischbar sind. Das Ergebnis war, daß $BrF_5$ und $BrF_3$ in jedem Verhältnis miteinander mischbar sind.

Da BrF immer nur in der spezifischen leichteren Flüssigkeitsschicht bei den Versuchen zu sehen war und $BrF_5$ und $BrF_3$ in jedem Verhältnis miteinander mischbar sind, ergibt sich, daß die einzelnen Bromfluoride ineinander löslich sind, dagegen aber nur spurenweise von Brom gelöst werden.

### 5. Die Eigenschaften des BrF.

Das BrF befindet sich in einem Umwandlungsprozeß. Der Gehalt an BrF ist kennzeichnend für besondere Aktivität und hat Beschleunigung aller Reaktionen zur Folge. z. B. wird Platin, wie O. Ruff und W. Menzel[10]) bei der Darstellung des $BrF_5$ aus Brom und Fluor festgestellt haben, sehr stark angegriffen, während weder Brom noch Fluor das tun. Ähnliche Verhältnisse liegen auch bei den Chlor-Fluoriden[11]) vor, bei denen auch eine ungeheure Steigerung der Reaktionsfähigkeit eintritt.

Die Reaktionsfähigkeit des BrF ist ähnlich der des $BrF_3$ und $BrF_5$; sie im einzelnen genau abzugrenzen, ist unmöglich, da mit dem BrF stets auch die beiden anderen Bromfluoride neben Brom vorhanden sind.

Daß mit dem BrF eine viel aktivere Molekülform vorliegt, als es beim $BrF_3$ und $BrF_5$ der Fall ist, geht auch noch aus dem Angriff auf Quarz hervor.

Zur Darstellung des BrF eignet sich am besten die Seite 12 angegebene Quarzapparatur. Für glatte Oberflächen im Reaktionsraum ist Sorge zu tragen, da sonst die Ausbeute, wie Ver-

[10]) O. Ruff u. W. Menzel: Z. anorg. u. allg. Chem. **202** (1931) 50.
[11]) O. Ruff u. H. Krug: Z. anorg. u. allg. Chem. **190** (1930) 270.

suche gezeigt haben, sehr schlecht wird. Die Isolierung bei der Darstellung nach den Partialdrucken ist fraktionierter Destillation vorzuziehen.

Die Beständigkeit des BrF nimmt mit Temperaturerhöhung ab, indem bei höherer Temperatur (schon über + 50 °) $BrF_3$ und $BrF_5$ gebildet werden.

Daß die Zersetzung des BrF durch Licht beschleunigt wird, war bald zu Beginn der Arbeit vermutet worden. Bei einem dahin angestellten Versuch ergab sich eine Druckabnahme in dem Reaktionsgefäß bei weitergehender Aufhellung des Tageslichts um 21,7 mm. Bei darauf folgender Bestrahlung des Reaktionsgemisches mit der Quarzlampe war keine weitere Druckverminderung festzustellen. Nach diesem Versuch wurde, um die Zersetzung des Fluorids durch Licht zu umgehen, nur noch bei künstlichem Licht und nachts gearbeitet. Ebenso ergab sich die Notwendigkeit, möglichst schnell zu arbeiten. Die Messung des Lichteinflusses gelang nicht, die Geschwindigkeit der thermischen Umsetzung erwies sich als zu groß.

Durch Ermittlung der Absorptionsspektren des Fluorid-Gemisches wurde auch versucht, über die Reaktion Anschluß zu erhalten. Bei einer großen Versuchsreihe gelang es, eine dem Brom nicht zugehörige Absorption im violetten Teil des Spektrums zu beobachten, doch machte sich die Gegenwart des Broms derart störend bemerkbar, daß die Fortführung der Versuche den Inhalt einer neuen Arbeit ergeben hätte. Die Beobachtung wurde auch wegen Fehlens eines geeigneten Instrumentariums nicht weiter verfolgt.

Aus den bei den Versuchen aufgenommenen Dampfdruckkurven und den Analysen läßt sich der Siedepunkt für reines BrF sowie die Dampfdruckkurve nicht extrapolieren, da über die Lösungsverhältnisse der einzelnen Bromfluoride und damit über die verursachte Dampfdruckerniedrigung nichts ausgesagt werden kann. Der Siedepunkt läßt sich nur roh schätzen, er wird bei etwa + 20 ° liegen.

In der folgenden Tabelle sind die bei den einzelnen Versuchen ermittelten Gaszusammensetzungen, nach steigender Dichte geordnet, wie auch die aus den Dampfdrucken errechneten Siedepunkte wiedergegeben, unter denen sich noch die Ergebnisse einiger nicht besonders in der Arbeit erwähnten Versuche befinden.

Volumprozente

| Kolben | 11* | 12* | 5* | 14* | 7 | 3 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $O_2$ | 13,10 | 8,94 | 3,73 | 2,90 | — | — |
| $SiF_4$ | 19,09 | 11,12 | 13,26 | 3,26 | — | — |
| $BrF_5$ | 17,85 | 29,51 | 28,71 | 35,00 | 36,47 | 44,40 |
| $BrF_3$ | 1,76 | 1,73 | 0,94 | 1,87 | 1,70 | 2,27 |
| BrF | 37,67 | 47,58 | 36,87 | 47,66 | 49,34 | 50,40 |
| $Br_2$ | 10,53 | 1,12 | 16,49 | 9,31 | 12,49 | 2,93 |
| $Kp_{760}$ | 33,2° | 27,7° | 35,4° | 36,2° | 45,8° | 29,3° |
| M | 111,8 | 117,3 | 129,3 | 130,1 | 134,9 | 135,0 |

| Kolben | 4 | 6* | 10* | 13* | 8 |
|---|---|---|---|---|---|
| $O_2$ | — | 0,38 | 1,19 | 3,78 | — |
| $SiF_4$ | — | 1,22 | 2,20 | 5,03 | — |
| $BrF_5$ | 49,50 | 45,34 | 48,01 | 50,39 | 35,96 |
| $BrF_3$ | 1,49 | 1,24 | 1,21 | 2,21 | 1,34 |
| BrF | 39,50 | 31,25 | 27,30 | 12,74 | 18,53 |
| $Br_2$ | 9,51 | 20,57 | 20,09 | 25,85 | 44,17 |
| $Kp_{760}$ | 27,5° | 38,8° | 34° | 38,9° | 51,9° |
| M | 142,8 | 145,4 | 147,4 | 151,6 | 153,7 |

Über den Schmelzpunkt des BrF kann nur gesagt werden, daß er um — 33° liegt, da bei den Schmelzpunktbestimmungen eine genaue Beobachtung unmöglich war.

6. Die Reaktionswege zur Bildung der Bromfluoride.

Die Reaktion zwischen Brom und Fluor spielt sich zweifellos in der nachstehenden Art ab:

$$Br_2 + F_2 \longrightarrow Br_2F_2 \rightleftarrows 2\ BrF$$
$$BrF + F_2 \longrightarrow BrF_3$$
$$BrF_3 + F_2 \longrightarrow BrF_5$$

Der Zersetzung des BrF zu $BrF_3$ und $BrF_5$ wird folgendes Reaktions-Schema gerecht:

1. $Br_2F_2 \rightleftarrows 2\ BrF$
2. $Br_2F_2 + BrF \rightleftarrows BrF_3 + Br_2$
3. $BrF_3 + Br_2F_2 \rightleftarrows BrF_5 + Br_2$,

woraus auch die leichtere Bildung des BrF aus $BrF_5$ + Brom, die weniger leichte aus $BrF_3$ und Brom zu ersehen ist.

## C. Das $BrF_3$.[12])

### 1. Die Destillation.

Bei den Arbeiten mit $BrF_3$ in der üblichen Quarzapparatur, wie zuletzt von Ruff und Menzel (Z. anorg. u. allg. Chem. **202** (1931) 51) beschrieben, stellten sich verschiedene Schwierigkeiten ein.

Das aus der Quarzfalle oder der Fraktionierkolonne verdampfende $BrF_3$ kondensierte sich bereits im horizontalen Quarzrohr; nur ein kleiner Teil destillierte in das zur Aufnahme des Fluorids bestimmte eingekühlte Gefäß. Durch die eingetretene Zersetzung (Bildung von $SiF_4$ u. $O_2$) verschlechterte sich das Vakuum bald derart, daß die Destillation zum Stillstand kam. Bei Erzeugung von Hochvakuum wurde ein beträchtlicher Anteil des $BrF_3$ in die A-Kohle gesaugt. Um diese Schwierigkeiten zu beseitigen, erfolgte eine Änderung der Quarzapparatur dahin, daß die Gefäße zur Aufnahme des Fluorids sich nicht wie früher an einem horizontalen Quarzrohr, sondern an einem auf und ab geführten befanden. Außerdem war über jedem Gefäß eine kleine kugelförmige Erweiterung, die das Zurücksteigen des flüssigen Fluorids verhinderte.

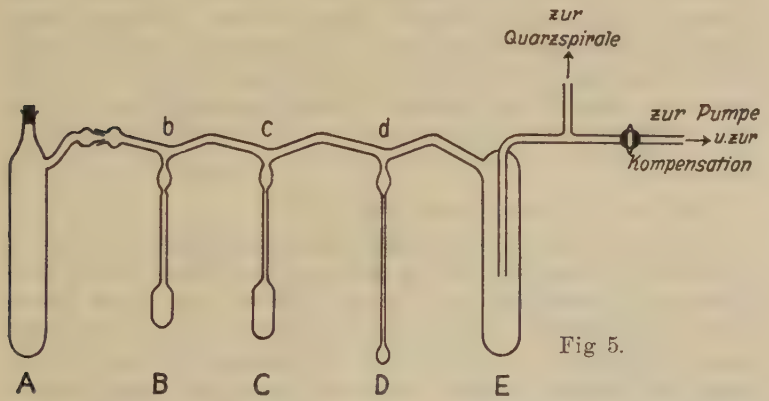



Fig 5.

Ans Ende der Apparatur schloß sich noch eine Quarzfalle an. Näheres ist aus Fig. 5 ersichtlich.

Bei den Versuchen kam das bei den vorhergehend beschriebenen Arbeiten anfallende $BrF_3$ zur Verwendung. Da

[12]) Teilweise veröffentlicht in: Z. anorg. u. allg. Chem. **206** (1932) 63 (Dichten und Schmelzpunkt).

das $BrF_3$ bei Temperaturen von ca. + 30 ° C schon sehr merklich mit Quarz unter Bildung von $SiF_4$ und $O_2$ wohl nach der Gleichung: $4\ BrF_3 + 3\ SiO_2 = 3\ SiF_4 + 3\ O_2 + 2\ Br_2$ reagiert, erfolgte die Destillation bei + 20 ° C. Das in dem Gefäß A befindliche orangegelbe $BrF_3$ wurde durch ein Bad auf + 20 ° C erwärmt und durch Auspumpen der Apparatur auf Hochvakuum, wobei die Falle E in flüssiger Luft gekühlt war, von den leichter flüchtigen Verunreinigungen befreit. Das nun zurückbleibende $BrF_3$ zeigte sehr helle grünstichig-gelbe Färbung.

Je nachdem nun das $BrF_3$ in die Gefäße B, C oder in das Pyknometer D gebracht werden sollte, wurde die Apparatur bei b, c, oder d mit etwas Watte umwickelt und diese Stellen mit flüssiger Luft gekühlt. Dauerndes Pumpen hielt die Apparatur auf Hochvakuum. Das aus A verdampfende reine $BrF_3$ setzte sich an den gekühlten Stellen in sehr hellen grünstichig-gelben Kristallnadeln an. Beim Auftauen floß nun das reine $BrF_3$ in das betreffende Gefäß. Auf diese Art wurde das $BrF_3$ unter größter Schonung destilliert und in reinstem Zustand erhalten. Hierbei sei bemerkt, daß das $BrF_3$ aus flüssiger Phase stets in Form von langen (bis 20 mm), dünnen (etwa 1 mm ∅), glänzenden Nadeln kristallisierte, während beim Kristallisieren aus der Gas-Phase sich wiederholt die Kristalle an der Wandung in Form stärkerer Prismen (etwa 2—3 mm) ansetzten, wobei es den Anschein hatte, als würde das $BrF_3$ in zwei Modifikationen kristallisieren, etwa monoklin und rhombisch.

2. Spezifisches Gewicht.

In der vorhin beschriebenen Art wurde auch das bei d angesetzte Pyknometer, das in allen seinen Teilen durch Auswägen mit Quecksilber geeicht war, gefüllt und unter Hochvakuum oberhalb der Teilung abgeschmolzen. Das Pyknometer wurde in Bädern von konstanter Temperatur bis zur Beendigung des Wärmeausgleichs eingestellt und der Stand an dem graduierten Rohr abgelesen. Die Ermittlung der Temperatur erfolgte mit einem von der P. T. R. geeichten Thermometer. Die Menge des über dem flüssigen $BrF_3$ als Dampf vorhandenen Fluorids war bei der Berechnung wegen des geringen Dampfdrucks ohne Bedeutung. Das Gesamtgewicht von $BrF_3$ ergab sich nach Beendigung der Versuche durch Rückwägung des entleerten Pyknometers. Die Ergebnisse sind aus folgender

Tabelle ersichtlich und in nachstehender Figur 6 graphisch dargestellt:

| C⁰ | D gemessen: | D berechnet: | C⁰ | D gemessen: | D berechnet: |
|---|---|---|---|---|---|
| ± 0 | 2,867 | 2,866 | + 16 | 2,825 | 2,822 |
| + 2 | 2,862 | 2,861 | + 18 | 2,819 | 2,817 |
| + 4 | 2,857 | 2,856 | + 20 | 2,812 | 2,811 |
| + 6 | 2,850 | 2,850 | + 22 | 2,808 | 2,806 |
| + 8 | 2,846 | 2,844 | + 24 | 2,803 | 2,800 |
| + 10 | 2,841 | 2,839 | + 26 | 2,797 | 2,795 |
| + 12 | 2,836 | 2,833 | + 28 | 2,790 | 2,789 |
| + 14 | 2,827 | 2,828 | + 30 | 2,784 | 2,784 |

Die Werte für die Dichte des flüssigen $BrF_3$ lassen sich durch die Gleichung: $D = 3{,}623 - 0{,}00277\ T$ wiedergeben, in der T die absolute Temperatur bedeutet.

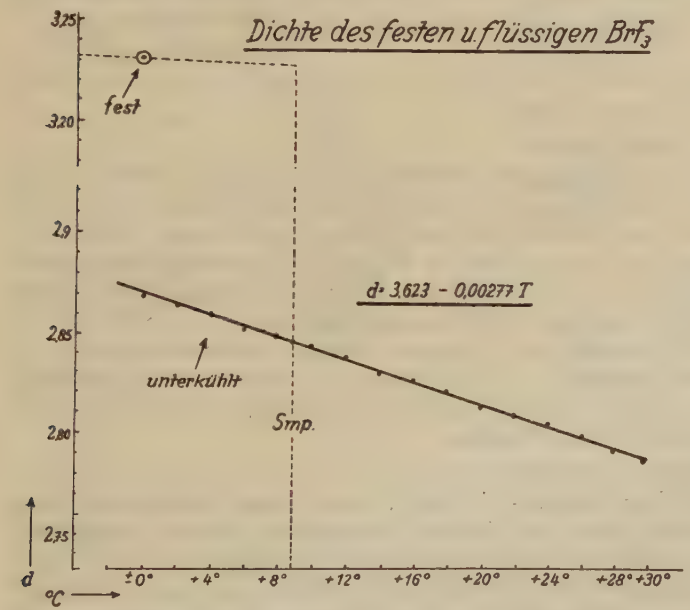



Fig. 6.

Die Ermittlung der Dichte des festen $BrF_3$ geschah durch langsames Eintauchen des Pyknometers in Wasser von 0°, nachdem durch vorhergehendes starkes Einkühlen für Bildung eines Kristallkeimes gesorgt war ($BrF_3$ ist, wie schon bekannt, sehr

leicht zu unterkühlen). Dabei erstarrte das Fluorid langsam von untenher. Die Bildung von Gasbläschen in der Kristallmasse wurde durch dauerndes Klopfen nach Möglichkeit verhindert und der Versuch so oft wiederholt, bis der geringste erreichbare Wert für das Volumen des festen Fluorids gefunden war. Die so ermittelte Zahl von 3,23 ist ein sehr angenäherter Minimalwert.

Die Dichte des flüssigen $BrF_3$ ist beim Schmelzpunkt 2,843. Für das feste Fluorid beträgt sie am Schmelzpunkt 3,23. Rechnet man nach Grüneisen mit einer Volumverminderung von 9%, so beträgt sie bei $0^0$ abs. 3,52. Das Molekularvolumen des flüssigen $BrF_3$ beträgt bei der Schmelztemperatur 48, 16, das des festen Fluorids beim abs. Nullpunkt 38,9.

Für die Siedetemperatur von $+ 127^0$ C (siehe unter 4. Dampfdruck) erhält man nach der Gleichung für die flüssige Dichte den Wert d = 2,51. Das Molvolumen am Siedepunkt beträgt 54,5 $cm^3$ und das Verhältnis $\frac{\text{Siedevolumen}}{\text{Nullpunktsvolumen}}$ erhält den Wert 1,40 im besten Einklang mit der Forderung von R. Lorenz (1,41).

3. Schmelzpunkt.

Der Schmelzpunkt des $BrF_3$ konnte dadurch, daß sich die Spitze eines besonders gut ausgebildeten Kristalls gerade zwischen zwei Teilstrichen des Pyknometers befand, durch Eintauchen des Pyknometers in Bäder von passender konstanter Temperatur am Aufhören des Kristallwachstums sehr genau beobachtet werden. Der Schmelzpunkt lag bei $+ 8{,}8^0$ C.

Die Angaben der Literatur über den Schmelzpunkt, $+ 4^0$ bis $+ 5^0$ Lebeau[13]), $- 2^0$ Prideaux[14]), konnten nicht bestätigt werden. Ebenso ist $BrF_3$ nicht fast farblos, sondern von heller grünstichig-gelber Färbung.

4. Dampfdrucke.

Die Dampfdrucke des $BrF_3$ waren bisher unbekannt. Den Siedepunkt gibt zwar Lebeau[13]) zwischen $+ 130^0$ und $140^0$ an, doch hatte er ihn nur sehr roh bestimmt, indem er einen mit $BrF_3$ gefüllten Platintiegel erhitzte und in die Dämpfe ein Thermometer hielt. Da $BrF_3$ Glas sehr heftig angreift und die hierbei sich abspielenden Reaktionen stark exotherm sind,

[13]) P. Lebeau (C. r. **141** (1905) 1018).
„ „ Ann. Chim. Phys. (8) **9** (1906) 248.
[14]) E. B. R. Prideaux (Pr. chem. Soc.) **21** (1905) 240.

kann diese Siedepunktbestimmung keinen Anspruch auf auch nur annähernde Genauigkeit erheben.

Die Dampfdrucke bis $+20^0$ konnten ohne Schwierigkeiten in der eingangs beschriebenen Quarzapparatur unter Verwendung des Quarzspiralmanometers als Nullinstrument gemessen werden, da durch wiederholtes Abpumpen das gebildete $SiF_4$ entfernt wurde. Da in der Quarzapparatur naturgemäß die Messung nur bis zu Zimmertemperatur möglich war, mußten die Dampfdrucke über $+20^0$ nach der Methode von Smith-Menzies,[15]) unter Verwendung des von O. Ruff[16]) konstruierten Platingefäßes gemessen werden. Mit einer Füllung des Platingefäßes wurden etwa 3 Punkte gemessen. Zur Messung gelangte stets frisch in der eingangs beschriebenen Art destilliertes $BrF_3$.

Den zum Abtrennen der kleinen Mengen $BrF_3$ und zum Einfüllen in das Platingefäß dienenden Apparat zeigt Fig. 7, die Anordnung für die Messungen nach Smith-Menzies Fig. 8.

Fig 7.

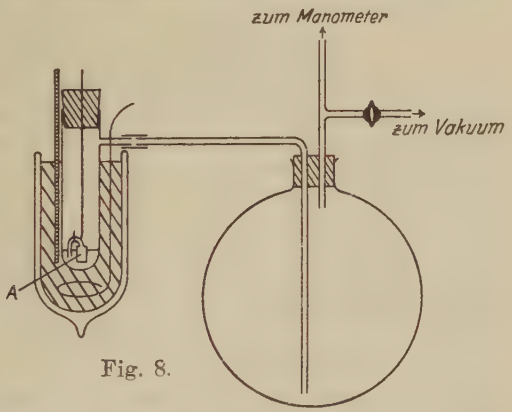



Fig. 8.

Als Sperrflüssigkeit wurde konzentrierte Schwefelsäure benutzt. Sie wurde von den $BrF_3$-Dämpfen unter Bildung leichter flüchtiger Produkte zwar zersetzt, erwies sich aber trotzdem von allen untersuchten Flüssigkeiten noch als die geeignetste.

Als Siedetemperatur wurde diejenige genommen, bei welcher unter dem im Gefäß A (Fig. 8) herrschenden Druck, der langsam verkleinert wurde, eine Perlschnur von Gasbläschen aus der Kapillare entwich. Diesem Druck

[15]) Smith-Menzies. J. Am. Soc. **32** (1910) 897.
[16]) O. Ruff, Die Chemie des Fluors, Springer 1920. 15.

wurde derjenige der Schwefelsäuresäule von der Kapillare bis zur Oberfläche hinzugezählt. Bei Kontrollversuchen mit Xylol zeigte sich nun aber, daß eine solche Bläschenkette druckvermindernd wirkt, und zwar in unserem Fall um etwa 2 mm. Um diesen Betrag haben wir die gemessenen Drucke verkleinert.

Die korrigierten Werte sind in nachstehender Tabelle mit einem * bezeichnet.

Für die Berechnung der unten wiedergegebenen Dampfdruckformel haben die Werte für 3,8 und 136 mm Hg Berücksichtigung gefunden, weil bei 136 mm Hg der Wert der Korrektur praktisch bedeutungslos geworden ist. Es errechnet sich so die Gleichung:

$$\log p = 8{,}41954 - \frac{2220{,}2}{T}$$

und daraus die Siedetemperatur für 760 mm zu 400,8 ° absolut = 127,6 ° C.

Dampfdruck des $BrF_3$

Von −5° bis +20° in der Quarzapparatur gemessen
(Mittelwerte aus 4 Messungen)
Von +25° bis +80° nach Smith-Menzies gemessen
(Mittelwerte aus 5 Messungen)

| $t^0$ C | $T^0$ abs. | $p$ gem. | $p$ ber. | $t^0$ C | $T^0$ abs. | $p$ gem. | $p$ ber. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| − 5 | 268,2 | 1,2 | $BrF_3$ fest | + 30 | 303,2 | 13,7* | 12,5 |
| ± 0 | 273,2 | 1,8 | | + 35 | 308,2 | 17,5* | 16,4 |
| + 5 | 278,2 | 2,6 | | + 40 | 313,2 | 23,8* | 21,4 |
| + 10 | 283,2 | 3,8 | 3,8 | + 45 | 318,2 | 30,5* | 27,7 |
| + 15 | 288,2 | 5,5 | 5,2 | + 50 | 323,2 | 41,0* | 35,5 |
| + 20 | 293,2 | 7,4 | 7,04 | + 60 | 333,2 | 63,0* | 57,05 |
| + 25 | 298,2 | 10,3* | 9,4 | + 70 | 343,2 | 94,5* | 89,24 |
| — | — | — | — | + 80 | 353,2 | 136,0* | 136,0 |

Die nach Smith-Menzies ermittelten Werte lassen die Möglichkeit offen, daß die Siedetemperatur 1,5 ° C niedriger, also bei 126 ° liegt. Bei Berücksichtigung dieser Fehlergröße ist der Wert der Siedetemperatur 127 ± 1°.

Die Verdampfungswärme $\lambda$ beträgt nach der obigen Formel in deren Gültigkeitsbereich etwa 10 kcal/Mol. Dann wird die Trouton'sche Konstante $\lambda/T_s = 25{,}3$. Als Näherungswert für die kritische Temperatur findet man rund 327 ° C, wenn diese gleich 3/2 $T_s$ gesetzt wird.

Die Trouton'sche Konstante beträgt für Brom 23,2, für $BrF_5$ 23,7. Der höhere Wert der Konstante für $BrF_3$ spricht für eine Assoziation der $BrF_3$-Moleküle in flüssigem Fluorid.

5. Raum-chemische Konstanten.

Mit dem Siedepunkt von + 127 ° C für das $BrF_3$ errechnen sich die in der nachstehenden Tabelle unterstrichen wiedergegebenen raumchemischen Werte (siehe: Otto Ruff, Fritz Ebert, Walter Menzel, Z. anorg. u. allg. Chem. **207** (1932) 54).

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Molkugel | | Einheitskugel | | | Zentralatom bezw. Fl. | |
| | Volum Å³ | Radius R Å | Radius r Å | △ r-r-0,96 Å | $Kp_{760}$ °C | Radius min. | ρ (Å) max. |
| $BrF_3$ | 47,4 | 2,24 | 1,04 | + 0,08 | +135 | 0,32 | 1,12 |
| | 47,04 | 2,24 | 1,04 | + 0,08 | +127 | 0,32 | 1,11 |

Die ermittelten Werte sind ohne Einfluß auf das Ergebnis der zitierten Arbeit.

## D. Zusammenfassung.

BrF entsteht bei der Reaktion zwischen Brom und Fluor als erstes wenig beständiges Reaktionsprodukt, des weiteren bei der Einwirkung von $Br_2$ auf $BrF_5$ und in geringerem Maße auch bei derjenigen von $Br_2$ auf $BrF_3$.

Das BrF bildet ständig $BrF_3$ und $BrF_5$ neben $Br_2$, um so schneller, je höher die Temperatur ist; bei + 50 ° kommt es schon kaum mehr zur Beobachtung.

Als Gas ist BrF hellrotbraun, als Flüssigkeit dunkelrot; fest erscheint es in blättchenförmigen Kristallen (ähnlich der Borsäure) von bichromatähnlicher Färbung.

Durch die Messungen der Gasdichte, des Dampfdrucks und durch die Analysen ist die Formulierung als BrF einwandfrei gerechtfertigt.

Die Schmelztemperatur des BrF liegt gegen — 33 °, die Siedetemperatur gegen + 20 ° C.

Die Abgrenzung der chemischen Eigenschaften des BrF gegenüber $BrF_3$ und $BrF_5$ ist unmöglich, da das BrF stets von $BrF_3$, $BrF_5$ und $Br_2$ begleitet ist.

Die flüssigen Bromfluoride sind untereinander unbeschränkt löslich, in Brom nur spurenweise.

Vom $BrF_3$ wurden das spez. Gewicht, der Schmelzpunkt und die Dampfdrucke bestimmt.

## Tabelle 1

(s. Seite 6 u. 8; Fig. 3).

**Dampfdruckmessung 1.**

| $t^0$ | $T$ | $\frac{1}{T} \cdot 10^3$ | $p$ mm Hg | log $p$ | Korrigierte Dampfdruckmessung 1, Korrektur 9,5 mm Hg. $p$ mm Hg | log $p$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| − 85 | 188,2 | 5,32 | 11,2 | 1,049 | 1,7 | 0,23045 |
| − 71,5 | 201,7 | 4,96 | 18 | 1,255 | 8,5 | 0,92942 |
| − 53,5 | 219,7 | 4,55 | 29,3 | 1,457 | 19,8 | 1,29667 |
| − 45,5 | 227,7 | 4,39 | 43,3 | 1,636 | 33,8 | 1,52892 |
| − 39 | 234,2 | 4,27 | 61,3 | 1,787 | 51,8 | 1,71433 |
| − 33,5 | 239,7 | 4,17 | 78 | 1,892 | 68,5 | 1,83569 |
| − 26,5 | 246,7 | 4,05 | 109 | 2,037 | 99,5 | 1,99782 |
| − 19 | 254,2 | 3,93 | 150,3 | 2,177 | 140,8 | 2,14860 |
| − 14 | 259,2 | 3,86 | 187,2 | 2,272 | 177,7 | 2,24969 |
| − 5,5 | 267,7 | 3,73 | 267 | 2,426 | 257,5 | 2,41078 |
| ± 0 | 273,2 | 3,66 | 390,3 | 2,591 | 380,8 | 2,58070 |
| + 15 | 288,2 | 3,47 | 672 | 2,827 | 662,5 | 2,82119 |

## Tabelle 2

(s. Seite 9, Tafel I, Kurve 2; M 150,5)

**Dampfdruckmessung 2.**

| $t^0$ | $T$ | $\frac{1}{T} \cdot 10^3$ | $p$ mm Hg | log $p$ |
|---|---|---|---|---|
| − 50 | 223,2 | 4,48 | 13 | 1,114 |
| − 41,8 | 231,4 | 4,32 | 22,9 | 1,360 |
| − 37 | 236,2 | 4,23 | 32,5 | 1,512 |
| − 33,5 | 239,7 | 4,17 | 42,7 | 1,630 |
| − 28,5 | 244,7 | 4,09 | 59,8 | 1,777 |
| − 23,8 | 249,4 | 4,01 | 80,0 | 1,903 |
| − 20 | 253,2 | 3,95 | 102,0 | 2,008 |
| − 16,4 | 256,8 | 3,89 | 125,6 | 2,099 |
| − 13,2 | 260,0 | 3,85 | 151,0 | 2,179 |
| − 10,0 | 263,2 | 3,80 | 180,0 | 2,255 |
| − 3,5 | 269,7 | 3,71 | 240,8 | 2,381 |

**Tabelle 3**

(s. Seite 9, Tafel I Kurve 3; M 135)

**Dampfdruckmessung 3.**

Bis — 90 ° wurde scharf abgepumpt.

Analyse: Vol. % $BrF_5$ 44,40; $BrF_3$ 2,27; BrF 50,40; $Br_2$ 2,93 (s. Seite 10).

| $t^0$ | $T$ | $\frac{1}{T} \cdot 10^3$ | $p$ mm Hg | log $p$ |
|---|---|---|---|---|
| — 66 | 207,2 | 4,82 | 4,0 | 0,602 |
| — 46,5 | 226,7 | 4,41 | 14,0 | 1,146 |
| — 33 | 240,2 | 4,13 | 35,0 | 1,544 |
| — 26 | 247,2 | 4,04 | 53,0 | 1,724 |
| — 18,5 | 254,7 | 3,93 | 81,5 | 1,811 |
| — 14,5 | 258,7 | 3,87 | 104,0 | 2,017 |
| — 11 | 262,6 | 3,81 | 125,0 | 2,097 |
| — 7,9 | 265,3 | 3,77 | 142,5 | 2,154 |
| ± 0 | 273,2 | 3,66 | 212,5 | 2,327 |
| + 4,6 | 277,8 | 3,60 | 253 | 2,403 |
| + 9,6 | 282,8 | 3,54 | 304 | 2,483 |

$\log_{10} p = 8{,}07181 - \frac{15701{,}1}{T}$ Kp = 29,3°

**Tabelle 4**

(s. Seite 9; Tafel I; Kurve 4; M 142,8).

**Dampfdruckmessung 4.**

Analyse: Vol. % $BrF_5$ 49,50; $BrF_3$ 1,49; BrF 39,50; $Br_2$ 9,51 (s. Seite 10).

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| — 73 | 200,2 | 4,95 | 3,0 | 0,301 |
| — 58,5 | 214,7 | 4,66 | 4,0 | 0,602 |
| — 51,5 | 221,7 | 4,51 | 7,8 | 0,892 |
| — 47 | 226,2 | 4,42 | 11,0 | 1,041 |
| — 43 | 230,2 | 4,34 | 15,0 | 1,176 |
| — 37,5 | 235,7 | 4,24 | 22,5 | 1,352 |
| — 33 | 240,2 | 4,16 | 33,0 | 1,518 |
| — 24,5 | 248,7 | 4,02 | 53,5 | 1,728 |
| — 18 | 255,2 | 3,92 | 80,7 | 1,907 |
| — 10 | 263,2 | 3,80 | 128 | 2,107 |
| ± 0 | 273,2 | 3,66 | 208,5 | 2,319 |
| + 9,2 | 282,4 | 3,54 | 300 | 2,477 |

$\log_{10} p = 8{,}46811 - \frac{1680}{T}$ Kp = 27,5°

**Tabelle 5***

s. Seite 16; Tafel II; Kurve 5*; M 129,3).

**Dampfdruckmessung.**

Falle — 120 ° Korrektur 13,3 mm.

Analyse: Vol. % $O_2$ 3,73; $SiF_4$ 13,26; $BrF_5$ 28,71; $BrF_3$ 0,94; BrF 36,87; $Br_2$ 16,49; (s. Seite 16).

| $t^0$ | $T$ | $\frac{1}{T} \cdot 10^3$ | $p$ | log $p$ |
|---|---|---|---|---|
| — 62,3 | 210,9 | 4,74 | 5,0 | 0,69897 |
| — 50,3 | 222,9 | 4,49 | 11,5 | 1,06070 |
| — 37 | 236,2 | 4,23 | 25,5 | 1,40654 |
| — 31 | 242,2 | 4,13 | 36,7 | 1,56467 |
| — 25 | 248,2 | 4,03 | 51,7 | 1,71349 |
| — 20 | 253,2 | 3,95 | 67,7 | 1,83049 |
| — 12,7 | 260,5 | 3,84 | 110,7 | 2,04415 |
| — 6,7 | 266,5 | 3,75 | 136,8 | 2,13609 |
| ± 0 | 273,2 | 3,66 | 185,0 | 2,26717 |
| + 10 | 283,2 | 3,53 | 249,7 | 2,39742 |

$\log_{10} p = 7{,}61357 - \frac{1460{,}6}{T}$ Kp = 35,4° C.

**Tabelle 6***

(s. Seite 16; Tafel II; Kurve 6*; M 145,4).

Falle — 120 ° Korrektur 0,9 mm.

Analyse: Vol. % $O_2$ 0,38; $SiF_4$ 1,22; $BrF_5$ 45,34; $BrF_3$ 1,24; BrF 31,25; $Br_2$ 20,57 (s. Seite 16).

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| — 84,2 | 189 | 5,29 | 0,4 | 0,60206 — 1 |
| — 70 | 203,2 | 4,92 | 2,1 | 0,32222 |
| — 58,2 | 215 | 4,65 | 5,3 | 0,72428 |
| — 47,8 | 225,4 | 4,43 | 11,4 | 1,05690 |
| — 39,2 | 234 | 4,27 | 20,1 | 1,30320 |
| — 31,1 | 242,1 | 4,13 | 33,1 | 1,51983 |
| — 23,5 | 249,7 | 4,01 | 50,7 | 1,70501 |
| — 15 | 258,2 | 3,87 | 81,1 | 1,90902 |
| — 8,5 | 264,7 | 3,78 | 111,5 | 2,04727 |
| ± 0 | 273,2 | 3,66 | 159,1 | 2,20167 |
| + 10 | 283,2 | 3,53 | 231,1 | 2,36380 |

$\log_{10} p = 7{,}65927 - \frac{1491}{T}$ Kp = 38,8° C.

## Tabelle 7

(s. Seite 16, Tafel II; Kurve 7; M 134,9).

**Dampfdruckmessung.**

Falle — 120 °, Substanz 3 Std. lang bei + 20 ° gehalten.
Analyse: Vol. % $BrF_5$ 36,47; $BrF_3$ 1,70; BrF 49,34; $Br_2$ 12,49
(s. Seite 16).

| $t^0$ | $T$ | $\frac{1}{T} \cdot 10^3$ | $p$ | log $p$ |
|---|---|---|---|---|
| — 63,1 | 210,1 | 4,76 | 3,7 | 0,56820 |
| — 53 | 220,2 | 4,54 | 9,0 | 0,95424 |
| — 44 | 229,2 | 4,36 | 16,6 | 1,22011 |
| — 33,5 | 239,7 | 4,17 | 32,2 | 1,50786 |
| — 21,5 | 251,7 | 3,97 | 56,5 | 1,75205 |
| — 16 | 257,2 | 3,89 | 76,8 | 1,88536 |
| — 10,5 | 262,7 | 3,81 | 99,5 | 1,99782 |
| ± 0 | 273,2 | 3,66 | 153 | 2,18469 |
| + 10 | 283,2 | 3,53 | 195,5 | 2,29115 |

$$\log_{10} p = 7{,}02769 - \frac{1323{,}1}{T} \qquad Kp = 45{,}8^0\ C.$$

## Tabelle 8

(s. Seite 16; Tafel II; Kurve 8; M 153,7).
Falle — 50 °.
Analyse: Vol. % $BrF_5$ 35,96; $BrF_3$ 1,34; BrF 18,53; $Br_2$ 44,17
(s. Seite 16).

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| — 62,3 | 210,9 | 4,74 | 2,1 | 0,32222 |
| — 50 | 223,2 | 4,48 | 5,2 | 0,71600 |
| — 35,5 | 237,7 | 4,21 | 15,0 | 1,17600 |
| — 25 | 248,2 | 4,03 | 28,3 | 1,45179 |
| — 17 | 256,2 | 3,9 | 44,2 | 1,64542 |
| — 9,8 | 263,4 | 3,8 | 61,6 | 1,78958 |
| ∓ 0 | 273,2 | 3,66 | 102 | 2,00860 |
| + 10 | 283,2 | 3,53 | 156,6 | 2,19479 |

$$\log_{10} p = 7{,}51679 - \frac{1507{,}2}{T} \qquad Kp = 51{,}9^0\ C.$$

**Tabelle 9***

(s. Seite 18; Tafel III; Kurve 9*; M 108,5).

**Dampfdruckmessung.**

Korrektur 1,8 mm.

| $t^0$ | $T$ | $\frac{1}{T} \cdot 10^3$ | $p$ | log $p$ |
|---|---|---|---|---|
| — 77 | 196,2 | 5,1 | 0,8 | 0,90309 — 1 |
| — 71 | 202,2 | 4,95 | 2,1 | 0,32222 |
| — 63,5 | 209,7 | 4,77 | 4,9 | 0,69020 |
| — 53 | 220,2 | 4,54 | 8,2 | 0,91381 |
| — 42 | 231,2 | 4,32 | 20,1 | 1,30320 |
| — 28,5 | 255,7 | 4,09 | 46,7 | 1,66932 |
| — 21,5 | 251,7 | 3,97 | 68,7 | 1,83696 |
| — 15,5 | 257,7 | 3,88 | 95,7 | 1,98091 |
| — 10 | 263,2 | 3,80 | 128,2 | 2,10789 |
| ± 0 | 273,2 | 3,66 | 203,2 | 2,30792 |
| + 10 | 283,2 | 3,53 | 314,2 | 2,49721 |

**Tabelle 9a**

(s. Seite 18; Tafel IV).

**Dampfdruckmessung.**

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| — 78 | 195,2 | 5,12 | 1,3 | 0,11394 |
| — 65 | 208,2 | 4,8 | 2,6 | 0,41497 |
| — 54 | 219,1 | 4,56 | 3,9 | 0,59106 |
| — 49 | 224,2 | 4,46 | 6,5 | 0,81291 |
| — 40 | 233,2 | 4,29 | 13,8 | 1,13988 |
| — 35 | 238,2 | 4,2 | 21,3 | 1,32838 |
| — 29 | 244,2 | 4,09 | 32,3 | 1,50920 |
| — 24,5 | 248,7 | 4,02 | 42,6 | 1,62941 |
| — 18,5 | 254,7 | 3,93 | 63,5 | 1,80277 |
| — 13,5 | 259,7 | 3,85 | 85,4 | 1,93146 |
| — 8,5 | 264,7 | 3,78 | 116 | 2,06446 |
| ± 0 | 273,2 | 3,66 | 185,5 | 2,26834 |
| + 10 | 283,2 | 3,53 | 290 | 2,46240 |

**Tabelle 10***

(s. Seite 19; Tafel IV; Kurve 10*; M 147,4).

**Dampfdruckmessung.**

Korrektur 1,8 mm.

Analyse: Vol. %: $O_2$ 1,19; $SiF_4$ 2,20; $BrF_5$ 48,01; $BrF_3$ 1,21: BrF 27,30; $Br_2$ 20,09 (s. Seite 19).

| $t^0$ | $T$ | $\frac{1}{T} \cdot 10^3$ | $p$ | log $p$ |
|---|---|---|---|---|
| — 71 | 202,2 | 4,94 | 0,8 | 0,90309 — 1 |
| — 62 | 211,2 | 4,74 | 2,2 | 0,34242 |
| — 50 | 223,2 | 4,48 | 7,1 | 0,85126 |
| — 45 | 228,2 | 4,38 | 10,8 | 1,03342 |
| — 39 | 234,2 | 4,27 | 18,2 | 1,26007 |
| — 35 | 238,2 | 4,2 | 23,3 | 1,36736 |
| — 30,5 | 242,7 | 4,12 | 32,7 | 1,51455 |
| — 22,5 | 250,7 | 3,99 | 51,2 | 1,70927 |
| — 15 | 258,2 | 3,87 | 78,2 | 1,89321 |
| — 11,5 | 261,7 | 3,82 | 98,9 | 1,99520 |
| — 6 | 267,2 | 3,74 | 133,7 | 2,12613 |
| ± 0 | 273,2 | 3,66 | 176,2 | 2,24601 |
| + 5 | 278,2 | 3,59 | 232,7 | 2,36680 |
| + 10 | 383,2 | 3,53 | 284,2 | 2,45362 |
| + 25 | 288,2 | 3,47 | 344,7 | 2,53744 |

$$\log_{10} p = 8{,}07744 - \frac{1596{,}6}{T}$$

Kp = 34° C.

**Tabelle 11**

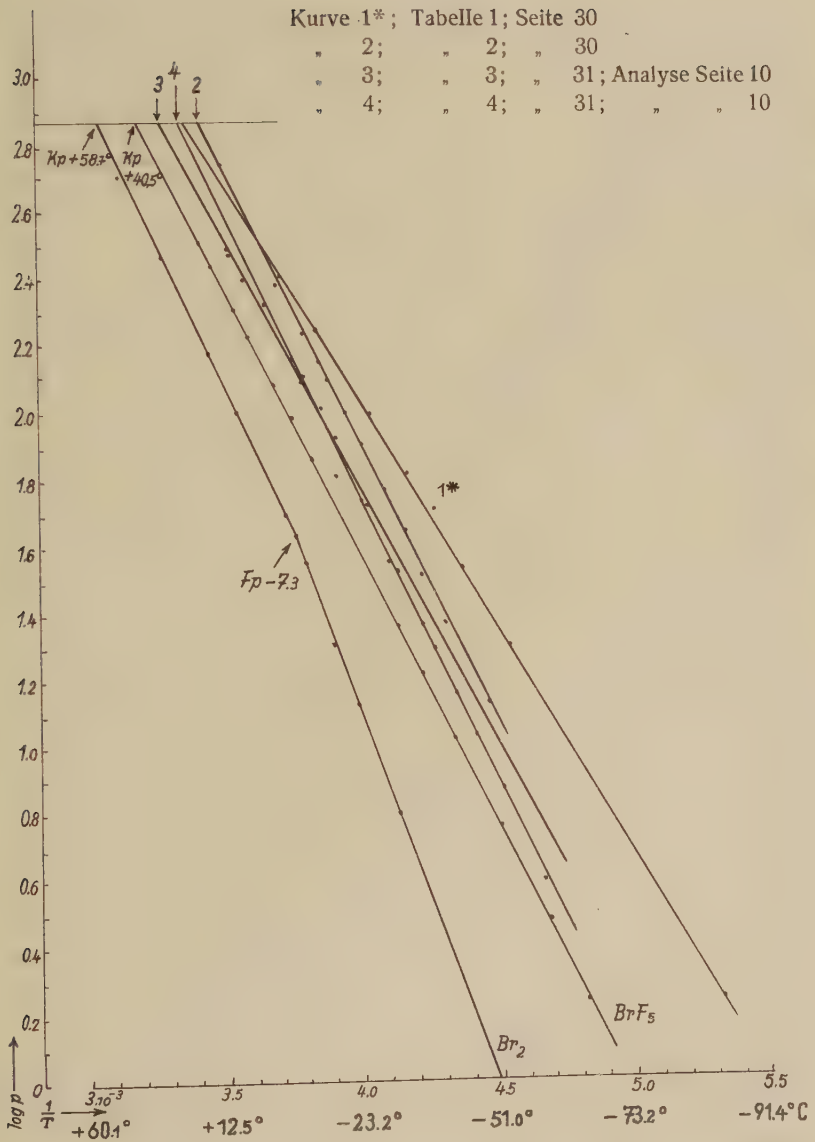
**Analysen.**

| Kolben | $cm^3$ Gas ($0^0$ 760) | Einwage g | Brom g | Fluor g | Differenz zur Einwage g | Atom-Verhältnis nach Abzug des mol. vorh. Brom Br : F |
|---|---|---|---|---|---|---|
| (s. S. 16) 6* | 53,13 | 0,3448 | 0,2254 | 0,1183 | 0,0011 | 1 : 3,314 |
| („ „ 16) 7 | 49,41 | 0,2974 | 0,1982 | 0,0992 | -- | 1 : 2,706 |
| („ „ 16) 8 | 40,80 | 0,2798 | 0,2098 | 0,0700 | — | 1 : 3,624 |
| („ „ 19) 10* | 90,10 | 0,5927 | 0,3750 | 0,2137 | 0,0040 | 1 : 3,541 |

| Kolben | mm Hg | Korrektur $cm^3$ ($0^0$ 760) | $SiF_4$ g | Apparatur Volumen |
|---|---|---|---|---|
| (s. Seite 16) 6* | 0,9 | 0,45 | 0,000563 | 383 |
| („ „ 16) 7 | — | — | — | — |
| („ „ 16) 8 | — | — | — | — |
| („ „ 19) 10* | 1,8 | 0,91 | 0,00114 | 383 |

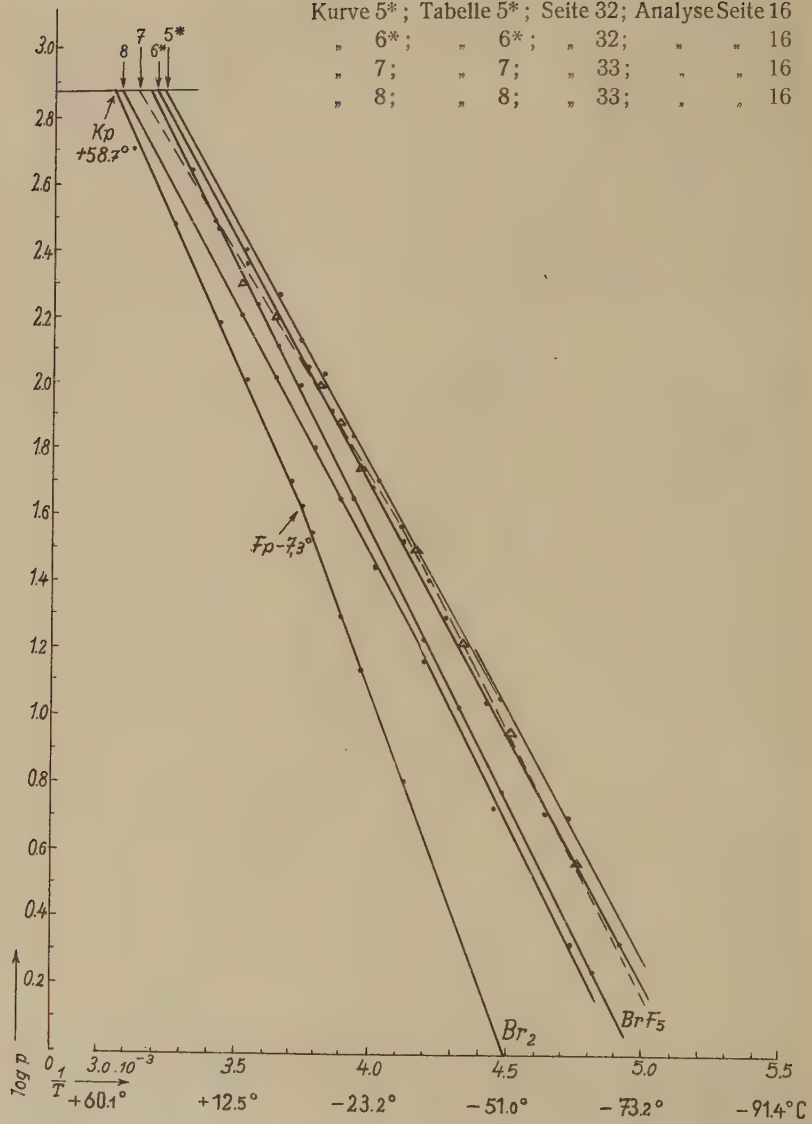
# Tafel I

Kurve 1*; Tabelle 1; Seite 30
„ 2; „ 2; „ 30
„ 3; „ 3; „ 31; Analyse Seite 10
„ 4; „ 4; „ 31; „ „ 10

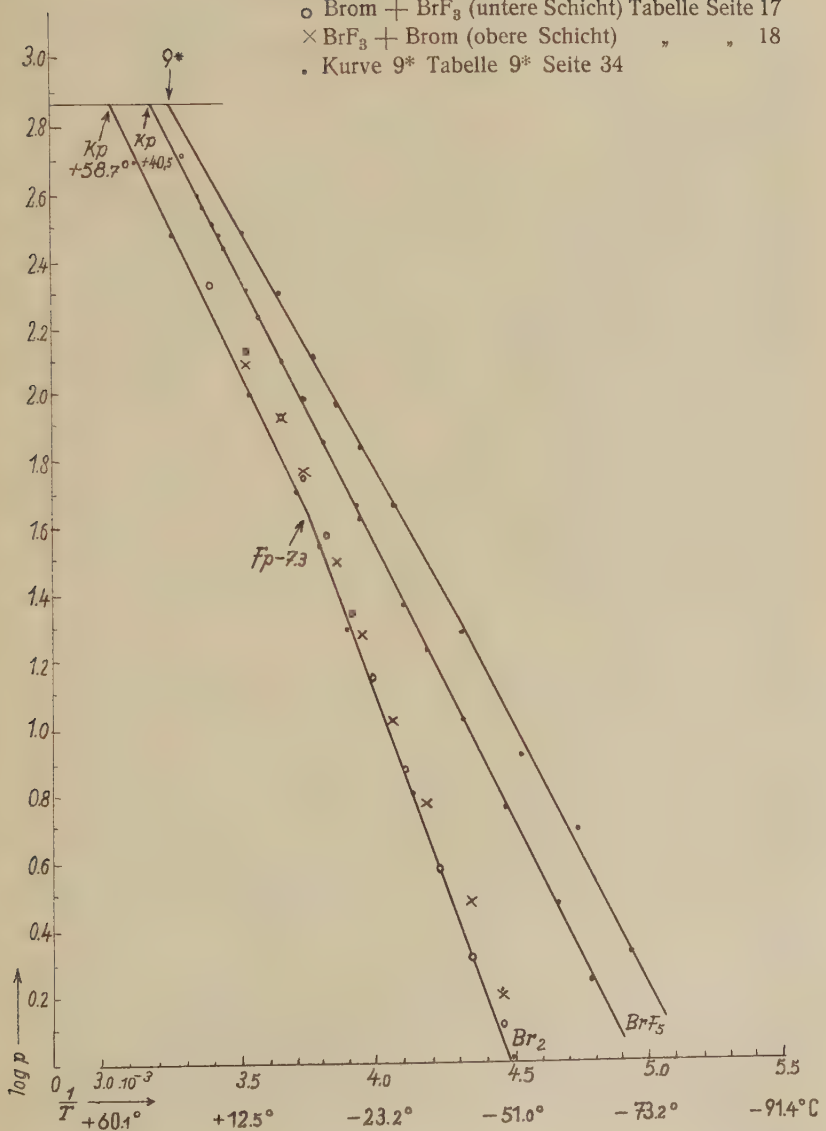


# Tafel II

Kurve 5*; Tabelle 5*; Seite 32; Analyse Seite 16
„ 6*; „ 6*; „ 32; „ „ 16
„ 7; „ 7; „ 33; „ „ 16
„ 8; „ 8; „ 33; „ „ 16



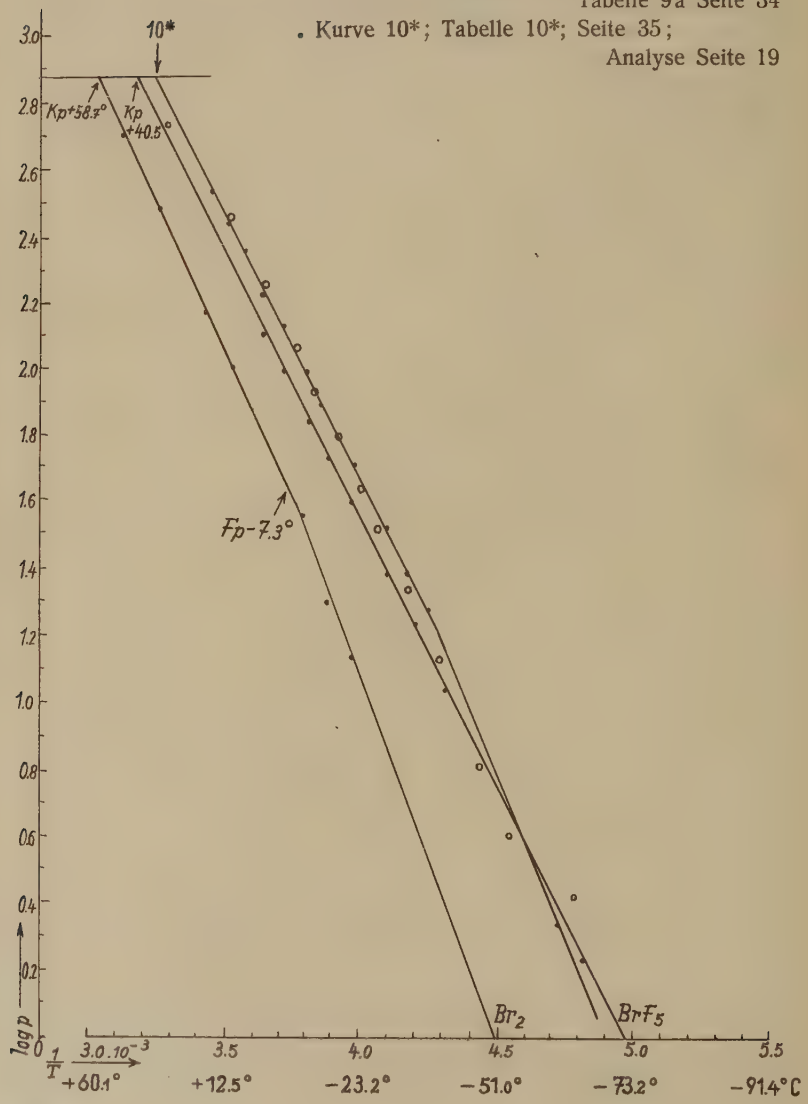
# Tafel III


o Brom + $BrF_3$ (untere Schicht) Tabelle Seite 17
× $BrF_3$ + Brom (obere Schicht) „ „ 18
. Kurve 9* Tabelle 9* Seite 34
9*
Kp +58.7°
Kp +40.5°
Fp -7.3
$Br_2$
$BrF_5$
log p
3.0
2.8
2.6
2.4
2.2
2.0
1.8
1.6
1.4
1.2
1.0
0.8
0.6
0.4
0.2
0
$\frac{1}{T}$
3.0 .10⁻³
3.5
4.0
4.5
5.0
5.5
+60.1°
+12.5°
−23.2°
−51.0°
−73.2°
−91.4°C

# Tafel IV

o $BrF_5$ + Brom (kurz geschüttelt)
Tabelle 9a Seite 34

. Kurve 10*; Tabelle 10*; Seite 35;
Analyse Seite 19



## Lebenslauf.

Am 24. März 1904 bin ich in Giurgiu (Rumänien) als Sohn des Getreidegroßkaufmanns Emil Braida geboren und verlebte im Elternhause dortselbst die ersten Kindheitsjahre.

Nach dem Tode meines Vaters im Jahre 1910 übersiedelten wir nach der Heimat meiner Mutter, Kronstadt in Siebenbürgen, und ich besuchte hier bis 1916 die evgl. sächsische Schule. Während der rumänischen Invasion im Jahre 1916 flüchteten wir aus Kronstadt. In Käsmark in der Zips besuchte ich ein Jahr lang das ungarische Obergymnasium. Nach meiner Rückkehr nach Kronstadt 1917 ging ich wieder in Kronstadt in die Honterus-Schule. Die fünfte Klasse absolvierte ich in der ungarischen Oberrealschule. Da aber nunmehr auch in der Honterus-Schule Realfächer eingerichtet wurden, kehrte ich von der sechsten Klasse ab wieder in die deutsche Lehranstalt zurück und legte 1923 das Abiturientenexamen ab.

Nach dem Maturum praktizierte ich in einer Auto-Reparaturwerkstatt und erwarb den Führerschein für Kraftfahrzeuge.

Oktober 1923 kam ich nach Breslau, um mich dem Chemie-Studium an der Technischen Hochschule zu widmen.

Während der ersten Semester war ich wiederholt bei Einsätzen der Technischen Nothilfe tätig. Für die Mitarbeit wurde mir vom „Landesbezirk Schlesien der Technischen Nothilfe beim Reichsministerium des Innern" das „Nothelfer-Abzeichen in Gold" verliehen.

Meine finanziellen Verhältnisse zwangen mich, jeweils während der Ferien für meinen Unterhalt selbst zu sorgen, wie auch das Studium wiederholt für längere Zeit zu unterbrechen und praktisch in verschiedenen Betrieben zu arbeiten. Ich war u. a. im Kohlenforschungsinstitut der Kaiser-Wilhelm-Gesellschaft in Breslau, bei der Portland-Zementfabrik „Stadt

Oppeln“ A. G. in Oppeln, wo ich auch über 1½ Jahre hindurch ununterbrochen tätig war und mich u. a. mit dem Ausbau und der Einrichtung des Laboratoriums beschäftigte, sowie bei der Landwirtschaftskammer für die Provinz Oberschlesien in Oppeln in der Chemischen Kontrollstelle tätig.

Auf Grund der Diplom-Hauptprüfung in der Fachrichtung Chemie wurde mir von der Technischen Hochschule zu Breslau im Frühjahr 1932 der Grad eines Diplom-Ingenieurs erteilt. Seit dieser Zeit war ich als außerplanmäßiger wissenschaftlicher Assistent im Anorganisch-Chemischen Institut der Technischen Hochschule bei Herrn Professor Dr. phil. Dr. Ing. E. h. Otto R u f f mit der vorliegenden Arbeit beschäftigt.